

SOL-GEL-SCHUTZSCHICHTEN FÜR HOCHTEMPERATURLEGIERUNGEN UND STÄHLE

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von
Michael Feigl
aus Nürnberg

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung 09.12.2011

Vorsitzende / Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. rer. nat. A. Wolter

Hauptberichterstatter

Prof. Dr.-Ing habil. J. Deubener

Mitberichterstatter

Dr. sc. nat. M. Nofz

Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Günster

Symbolverzeichnis

2θ	Winkelangabe bei XRD-Messungen
c	Konzentration
Ca	Kapillarzahl
c_F	Feststoffkonzentration
g	Erdbeschleunigung
h	Dicke der Schichten
Z	Impedanz
m	Masse
m_{dampf}	Verdampfungsrate des Sols
n	Brechungsindex
N_P	Anzahl an Peaks in UV-vis-Spektroskopie-Messung, die zur Berechnung der Schichtdicke verwendet wurden
R	Widerstand
R_a	Rauheit
S	Spreitparameter
T	Temperatur
t	Zeit
T_0	Umgebungstemperatur
U	Geschwindigkeit
Z_{AVE}	mittels PCS ermittelter mittlerer Teilchendurchmesser
γ^d	dispenser Anteil der Oberflächenspannung
γ_{lg}	Flüssigkeitsoberflächenspannung
γ^p	polarer Anteil der Oberflächenspannung
γ_{sg}	Oberflächenspannung eines Festkörpers
γ_{sl}	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit
η	Viskosität
η_c	Wirkungsgrad des Carnot – Prozesses
θ	Kontaktwinkel zwischen Feststoff und Flüssigkeit
θ_D	dynamischer Kontaktwinkel
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
Φ	Phasenwinkel aus der EIS
ψ	Reflexionswinkel
ω	Umdrehungsgeschwindigkeit

Abkürzungsverzeichnis

2B	Sole mit Zusatz von 2-Butanol
ASB	Aluminiumsekundärbutylat
BA	Benzylalkohol
BrNaph	Bromnaphtalen
BSE	Rückstreuelektronen (back scattered electrons)
CVD	Abscheidung durch chemische Reaktion auf der Oberfläche (chemical vapour deposition)
DIM	Diiodmethan
DTA	Differentialthermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie
ESEM	Rasterelektronenmikroskopie mittels Environmental Scanning Electron-Mikroskopie
GC-MS	Gaschromatographie mit angeschlossener Massenspektroskopie
Gly	Glycerol
GSE	Sekundärelektronen (gaseous secondary electrons)
hdp	hexagonal dichtest gepacktes Gitter
IR	Infrarot
kfz	kubisch flächenzentriertes Gitter
MCrAlY	Metall-Chrom-Aluminium-Yttrium-Legierung
mY-Sol	nach dem modifizierten Yoldasverfahren hergestelltes Sol
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
OFS	Oberflächenspannung
OWRK	Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
PBW	Pilling-Bedworth-Wert
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVA	Polyvinylalkohol
PVD	Abscheidung aus der Dampfphase (physical vapour deposition)
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TBC	Wärmedämmschichten (thermal barrier coatings)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGO	Aufgewachsene Oxidschicht (thermally grown oxide)
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (x-ray diffraction)

Inhalt

1. Einleitung und Motivation	1
2. Grundlagen	3
2.1 Korrosion.....	3
2.2 Beschichtungen per Sol-Gel-Verfahren	4
2.3 Benetzung und Oberflächenspannung.....	6
2.4 Dynamische Benetzung.....	7
2.5 Reale Festkörperoberflächen.....	9
2.6 Al-O-Spezies in den Solen	10
2.7 Thermische Entwicklung der Al-O-Phasen.....	10
3. Experimentelles	13
3.1 Materialien	13
3.1.1 Sole.....	13
3.1.2 Additive.....	13
3.1.3 Substrate	15
3.2 Soleigenschaften.....	17
3.2.1 Gehalt an 2-Butanol	17
3.2.2 Teilchengröße.....	17
3.2.3 Viskosität.....	18
3.2.4 Oberflächenspannung.....	18
3.2.5 UV-vis-Spektroskopie	19
3.2.6 NMR-Spektroskopie.....	19
3.3 Xerogeigenschaften	20
3.3.1 Differentialthermoanalyse (DTA) und Dilatometrie.....	20
3.3.2 Röntgenphasenanalyse	20
3.3.3 IR-Spektroskopie.....	20
3.3.4 Mößbauer-Spektroskopie	21
3.4 Schichtherstellung	21
3.4.1 Vorbehandlung der Substrate	21
3.4.2 Charakterisierung der Substrate	22
3.4.3 Spin-Coating.....	22
3.4.4 Dip-Coating	22
3.4.5 Wärmebehandlungen.....	23
3.5 Schichteigenschaften	23
3.5.1 Dicke	23
3.5.2 Ellipsometrie	24
3.5.3 Röntgen-Refraktions-Topographie.....	24
3.5.4 Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie (EIS).....	25
3.5.5 Haftung und mechanische Eigenschaften	25
3.5.6 Laserthermoschock.....	26
3.5.7 Oxidationsschutz	29
3.6 Abbildende Verfahren	29
4. Ergebnisse	31
4.1 Sole.....	31
4.1.1 2-Butanol-Gehalt	31
4.1.2 Teilchengröße.....	31
4.1.3 Viskosität.....	33
4.1.4 UV-vis-Spektroskopie	34
4.1.5 NMR-Spektroskopie.....	36

4.1.6 Oberflächenspannung.....	38
4.2 Xerogele	39
4.2.1 Herstellung der Xerogele durch Verdampfung des Dispersionsmittels	39
4.2.2 Ausbrand und thermische Zersetzungsprozesse.....	40
4.2.3 Phasentransformationen	43
4.2.4 Dilatometrie.....	44
4.2.5 Röntgenphasenanalyse	45
4.2.6 IR-Spektroskopie.....	47
4.2.7 Mößbauer-Spektroskopie	49
4.3 Substrate	50
4.3.1 Substratoberfläche	50
4.3.2 Kontaktwinkel	51
4.3.3 IR-Spektroskopie.....	52
4.4 Schichteigenschaften	54
4.4.1 Massezuwachs	54
4.4.2 Schichtdicke und Brechungsindex	58
4.4.3 Erscheinungsbild der Beschichtung	61
4.4.4 Röntgenrefraktionstopographie	64
4.4.5 Elektrische Impedanz-Spektroskopie (EIS)	65
4.4.6 Haftung und mechanische Eigenschaften der Schichten.....	71
4.5 Laserthermoschock.....	76
4.5.1 Thermoschockverhalten beschichteter SC16-Substrate	76
4.5.2 Entwicklung eines Verfahrens zur Thermozyklierung.....	80
4.6 Thermische Schutzwirkung.....	84
4.6.1 Schichten auf Inconel-718.....	85
4.6.2 Schichten auf 1.4301	91
4.6.3 Schichten auf 1.4922-Substraten.....	93
5. Diskussion	99
5.1 Sole.....	99
5.1.1 Teilchengrößen, Viskosität und Al-O-Speziation modifizierter Yoldas-Sole	99
5.1.2 Organische Additive.....	100
5.1.3 Einfluss der Dotierungen mit Fe^{3+} - und Cr^{3+} -Ionen.....	101
5.1.4 Oberflächenspannung.....	104
5.2 Xerogele	106
5.2.1 Thermische Zersetzung	106
5.2.2 Phasenumwandlungen	107
5.2.3 Eisen und Eisenoxide in dotierten Proben.....	109
5.3 Substrate und Schichten	110
5.3.1 Oberflächenspannung von Substraten mit und ohne Schicht.....	110
5.3.2 Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften Masse, Dicke, Dichte und Homogenität	114
5.3.3 Haftung und mechanische Eigenschaften	117
5.3.4 Thermische Eigenschaften	119
5.4 Einordnung der Ergebnisse	123
6. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	125
Literaturverzeichnis.....	127
Anhang	141

1. Einleitung und Motivation

Nach bisherigen Schätzungen wird bei der Stromversorgung erst 2020 der Durchbruch für erneuerbare Energien stattfinden. Zu diesem Zeitpunkt sollen laut dem Erneuerbare Energien Gesetz mindestens 30% des Stromaufkommens aus regenerativen Quellen stammen [Bun08]. Zusätzlich hat die EU beschlossen, ihre Emissionen bis 2020 gegenüber 1990 um 30% zu senken [Rat07]. Bis dorthin und zur Deckung der Fehlsumme, lohnt es sich daher weiterhin auch Kraftwerke zu verbessern, die mit fossilen Brennstoffen arbeiten. Eine Kopplung von Heiz- und Stromkraftwerk muss bis 2030 einen Wirkungsgrad von mindestens 60% bei der Stromerzeugung beziehungsweise 85 – 90% in der Wärmeerzeugung, bei gleichzeitiger kosteneffektiver Reduzierung der Emissionen, besitzen. Eine Verbesserung des Wirkungsgrades um 1% bedeutet bei einem 800 MW Kraftwerk einen geringeren Ausstoß von einer Megatonne CO₂ während dessen Laufzeit [Tec02].

Als einfache Näherung für die Berechnung des Wirkungsgrads einer Wärmekraftmaschine kann der Carnot – Prozess verwendet werden:

$$\eta_c = \frac{T - T_0}{T} \quad (1)$$

Gleichung (1) zeigt, dass eine Steigerung des Wirkungsgrades η_c über eine Erhöhung der Temperatur der Wärmequelle T im Vergleich zur tiefsten im Prozess erreichten Temperatur T₀ erfolgen kann [Bos72].

Die Steigerung der Betriebstemperaturen bedingt gleichzeitig eine höhere thermische Belastung der Turbine und damit die Notwendigkeit zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit der verwendeten Materialien.

Dampfturbinen müssen zusätzlich für hohe Wirkungsgrade Drücken von mindestens 250 bar standhalten [Mül07].

Des Weiteren kann mittels OxyFuel-Prozess und Carbon Capture and Storage (CCS)-Verfahren der Ausstoß an CO₂ vermindert werden [Wal09].

Beim OxyFuel-Prozess ändert sich die Zusammensetzung der Verbrennungsatmosphäre im Gegensatz zu den bis zum heutigen Zeitpunkt etablierten Kraftwerksverfahren. Die verwendeten Materialien werden höheren Wasserdampf- und CO₂-Konzentrationen ausgesetzt als bei herkömmlicher Befeuerung, was die Anforderungen an die chemische Widerstandsfähigkeit weiter erhöht [Wal09].

Aufgrund ihrer Fähigkeiten den mechanischen Anforderungen durch den Dampfdruck bzw. den Fliehkräften in den Schaufeln zu widerstehen, sind Metalle als Grundwerkstoffe bis heute im Kraftwerksbau erste Wahl.

Dabei werden in Bereichen mit hoher thermomechanischer Belastung vergleichsweise teure Nickelbasislegierungen eingesetzt, bei geringeren Anforderungen Turbinenstahl [Mül07].

Angefangen bei hitzebeständigen Stählen und Nickel- Chrom Schmiedelegerungen ging die Entwicklung hin zu gerichtet erstarrten und einkristallinen Nickelbasislegierungen. Dadurch konnte im Verlauf des letzten Jahrhunderts die Festigkeit der Werkstoffe gesteigert werden. Trotzdem stoßen auch die weiterentwickelten Legierungen bei Temperaturen von 1000°C an ihre Grenzen. Ab einem Richtwert von 0,4 der absoluten Schmelztemperatur tritt Zeitstandverhalten ein, eine Änderung des Verformungsverhaltens bei höheren Temperaturen. Ausgedrückt wird dies über die Zeitstandfestigkeit, die ruhende Belastung, die bei einer bestimmten Temperatur nach einer festen Zeit zum Bruch des Materials führt. Bei den herkömmlichen Legierungen nimmt die Zeitstandfestigkeit bei 1000°C stark ab [Seu03].

Um die an der Legierung wirkende Temperatur zu verringern, können Wärmedämmschichten (thermal barrier coatings, TBC) aufgebracht werden. Die am weitesten verbreiteten TBCs bestehen aus ZrO_2 aufgebracht auf eine Zwischenschicht, meist eine Metall-Chrom-Aluminium-Yttrium-Legierung (MCrAlY), die zur Haftvermittlung eine Al_2O_3 -Schicht ausbildet.

Des Weiteren tritt bei erhöhten Temperaturen jedoch auch eine Oxidation der Oberfläche ein. Im Falle von MCrAlY-Schichten wächst dadurch eine TGO (thermally grown oxide) - Schicht die zur Spallation der TBC führen kann. Da auch Stähle bei erhöhten Temperaturen oxidiert werden und dadurch Materialversagen auftreten kann, lohnt es sich eine universelle Schutzvorrichtung zu entwickeln um das metallene Grundmaterial zu schützen.

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass Schutzschichten aus Aluminiumoxid ein möglicher Kandidat sein können. Die Aufbringung dieser Schichten über einen Sol-Gel-Prozess birgt darüber hinaus die Vorteile einfacher und kostengünstiger Applikation.

Im Rahmen dieser Dissertation werden Alumosole, hergestellt über einen modifizierten Yoldas-Prozess oder die Dispersion von Böhmit in Ethanol oder H_2O , auf ihre Eignung als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Oxidationsschutzschichten überprüft. Dazu erfolgt die Charakterisierung der Sole hinsichtlich der Viskosität, der Oberflächenspannung, und des zeitlich und thermisch variablen Bestandes an Al-O-Spezies. Des Weiteren werden die Aufbringungsprozesse Aufschleudern (spin-coating) und Tauchen (dip-coating) bezüglich Reproduzierbarkeit und erreichbarer Schichtdicken sowie die aufgetragenen Schichten hinsichtlich Dichtigkeit, Haftfestigkeit und Schutzwirkung bei erhöhten Temperaturen untersucht.

Die breitgefächerte Charakterisierung wird notwendig, da mit diesen Solen noch keine Ergebnisse bzw. Anwendungen im technischen Bereich bekannt sind. Die bis dato in der Literatur beschriebenen Beschichtungsverfahren führen entweder zu dickeren Schichten mit anderer Morphologie und anderen mechanischen Eigenschaften oder thermisch weniger stabilen Schutzschichten (einen Überblick gibt [Mei06]). Um für folgende Untersuchungen eine Basis zu schaffen, wird zusätzlich das Substratmaterial variiert. Die Verwendung von Nickelbasislegierungen und Stählen als Substrate ermöglicht die Identifizierung der erfolgsversprechendsten Anwendung auf die sich spätere Arbeiten konzentrieren können.

Ein Teil der hier verwendeten Testmethoden hat bisher wenig Erwähnung in der Literatur gefunden. So war zum Beispiel im Falle des Laserthermoschocks noch die methodische Entwicklung des Testverfahrens notwendig, um definierte Aussagen über die entscheidenden Eigenschaften der Schichten (Haftverhalten, Dichtigkeit usw.) machen zu können.

Folglich vereint die vorgelegte Arbeit Probleme der Werkstoffentwicklung mit der Aufgabe der Adaption bzw. des Ausbaus von Prüfverfahren für Sol-Gel-Schutzschichten auf Metallen.

2. Grundlagen

2.1 Korrosion

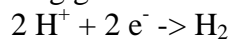
Per Definition in der DIN EN ISO 8044 ist „Korrosion (...) die physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalles, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann. Diese Wechselwirkung ist oft elektrochemischer Natur.“[DIN99]

Korrosion beruht auf den Redoxreaktionen bei denen unter Elektronenaustausch aus Metallen Ionen werden. Je nach pH-Wert der Umgebung und der Art des Umgebungsmediums (H_2O oder O_2), sind verschiedene Reaktionen möglich.

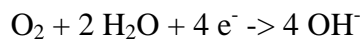
Das korrosiv belastete Metall wird oxidiert:



Die Reduktion erfolgt in saurer Umgebung gemäß



Und gemäß



in neutraler oder basischer Umgebung.

Allen Korrosionsprozessen gemein ist jedoch, dass am Ende der unedlere Reaktionspartner entweder als Oxid vorliegt oder im Umgebungsmedium gelöst wird. Ersteres kann eine beabsichtigte Reaktion zum Schutze des unterliegenden Materials sein (Passivierung) oder aber bei ungebretem Fortgang der Oxidation ins Innere des angegriffenen Metalls ebenso wie Zweiteres eine Schwächung des Bauteils darstellen, die schlussendlich zum Versagen führt.

Unterschieden werden kann die Korrosion in Nasskorrosion bei Raumtemperatur und Oxidation und Heißgaskorrosion bei erhöhter Temperatur. Im Rahmen der Heißgaskorrosion gibt es noch die Sonderfälle Sulfidation (Anwesenheit von Schwefelverbindungen) und Aufkohlung.

In wieweit sich eine Legierung selbst gegen die anliegende Umgebung schützen kann, liegt an der Eignung einer sich ausbildenden, die Oberfläche passivierenden Oxidschicht.

Diese Schicht muss neben der Inertheit gegenüber der Atmosphäre auch eine ausreichende Haftung an der zu schützenden Legierung aufweisen. Gewährleistet kann dies werden, wenn das sich bildende Oxidgitter mit dem anliegenden Metallgitter zusammenpasst. Eine erste Einschätzung dafür liefert der sogenannte Pilling-Bedworth-Wert (PBW). Dieser ist gleichbedeutend mit dem Verhältnis der Volumina der Elementarzellen von Oxid und Metall an trockener Luft. Bei einem PBW zwischen 1 und 2 sind die Schichten haftend, kleiner 1 entstehen Zug-Wachstumsspannungen die ein Einreißen der Schichten hervorrufen (z.B. bei MgO). Bei einem PBW, der 1 weit übersteigt, sind die Oxidvolumina im Verhältnis zum Volumen der Elementarzelle des Substrats so groß, dass die Schicht abplatzt (z.B. Nb_2O_5) [Bür06].

Wächst das neue Oxid jedoch in den freien Raum, gleichbedeutend mit der Diffusion der Metall-Kationen durch die sich bildende Schicht nach außen, so entstehen an der Oxid/Gas-Grenzfläche keine Spannungen und die Regel von Pilling und Bedworth ist nicht mehr relevant [Bür06].

Ist eine Schutzwirkung aus der Legierung selbst nicht zu realisieren, muss, um das Stoffsystem trotzdem einsetzen zu können, eine separate Schutzschicht aufgebracht werden.

Während bei Raumtemperatur auch selbstheilende Polymerschichten aufgebracht werden können [z.B. Thi09, Dav09, Tra09, Def09], erfordern höhere Anwendungstemperaturen die

Aufbringung von Schichten, die entweder aus Cr_2O_3 oder Al_2O_3 bestehen oder diese ausbilden können.

Bei Temperaturen ab $T = 1000^\circ\text{C}$ macht sich die Abdampfung von Cr_2O_3 in Form von CrO_3 bemerkbar, speziell bei hohen O_2 -Partialdrücken und hohen Strömungsgeschwindigkeiten des umgebenden Gases [Bür06].

Zum Einsatz der Legierungen bei diesen Bedingungen empfiehlt sich daher die Verwendung von Al_2O_3 -Schutzschichten.

Die Ausbildung dieser Schichten kann z.B. durch sogenannte Alumina-Former erfolgen. Dabei handelt es sich neben reinem Al [Pat96] um Legierungen und intermetallische Phasen, die durch einen hinreichend hohen Aluminiumgehalt bei hohen Temperaturen α - Al_2O_3 -Schichten bilden. Dazu zählen unter anderem NiAl [Dar94], (Fe, Ni)CrAl-Legierungen [Sto71] oder TiAl [Bra96]. Weisen diese Legierungen einen zu geringen Al-Anteil auf, so können diese soweit an Aluminium verarmen [Bra96], dass bei fortwährender Oxidation andere, weniger stabile Oxide oder Spinelle gebildet werden. Diese stellen keine Diffusionsbarriere mehr dar und die Schutzfunktion der Schicht wird aufgehoben.

Werden die Schichten dicker als einige 100 nm tritt zusätzlich das mechanische Problem der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Al_2O_3 auf. Dadurch entstehen bei thermischer Wechselbeanspruchung Spannungen im Oxid, die bei Überschreiten eines kritischen Wertes zum Versagen der Schicht führen [Tho89]. Eine Lösung dieses Problems wäre das Dotieren mit teuren Seltenerdmetallen und damit der Nutzung des „Reactive Element Effect“ (REE) um ein Abplatzen der Schicht zu verhindern [Fri07].

Wird versucht die am Metall ankommende Temperatur zu senken, kann eine Wärmeschutzschicht (TBC) aufgebracht werden. Da diese Schichten jedoch, um optimal wärmeisolierend zu wirken porös sind, kann die anliegende Atmosphäre immer noch zum unterliegenden Metall kommen und dort zur Bildung von TGOs führen. Diese Volumenerhöhung führt zum Abplatzen der TBCs (besonders unter zyklischer Belastung) [Spi05, Chen08].

Die direkte, externe Schichtaufbringung von Al_2O_3 kann über verschiedene Methoden erfolgen. Die gebräuchlichsten sind dabei Atmosphärisches Plasmasprühen (APS), Abscheidung aus der Dampfphase (physical vapour deposition, PVD) zum Teil mit chemischer Reaktion auf der Oberfläche (chemical vapour deposition, CVD), und die Aufbringung aus einer flüssigen Phase über eine Suspension, über Sole oder einem Gemisch aus beidem. Eine vergleichende Auflistung der Beschichtungsmethoden findet sich z.B. in [Mei06]. Je nach geometrischer Komplexität und thermischer Belastbarkeit des zu beschichteten Bauteils, der gewünschten Schichtdicke bzw. des Materialeinsatzes ist dann das passende Verfahren zu wählen.

2.2 Beschichtungen per Sol-Gel-Verfahren

Die Verwendung von Solen zur Beschichtung liefert folgende Vorteile: mit vergleichsweise geringem Reagenzienaufwand kann die Homogenität, Dicke und Porosität der späteren Schichten eingestellt werden. Eine Vielzahl von Applikationen (Sprühen, Tauchen, Aufschleudern) gewährleistet zusätzlich eine anwendungsgerechte Aufbringung.

Der Sol-Gel-Prozess beruht auf der kolloidalen Lösung von Teilchen in Flüssigkeit, die anschließend abgedampft wird um dann ein Gel und, wenn nur noch Pulver übrig ist, ein Xerogel zu bilden. Nach Brinker und Scherer [Bri90] haben in einem Sol die dispergierten Teilchen eine Größe von 1 nm – 1000 nm.

Die Probleme bei der Beschichtung mit diesem Verfahren liegen in der großen Schwindung der Schichten bei Wärmebehandlungen und auftretenden Spannungen durch die

unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Metallen und der keramischen Schicht, wie bei austenitischem Stahl und Aluminiumoxid [Vas07]. Nach Brinker et al. trocknen Schichten problemlos wenn sie dünner als 0,5 μm sind [Bri90]. Bei Dressler überstandene Schichten von 0,6 μm Dicke die bei 900°C erfolgende Phasentransformation zu $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, jedoch 1,3 μm dicke Schichten nicht [Dre07b].

Aufschleudern (Spin Coating)

Zum wichtigen Parameter Dicke h der Schichten entwickelte Meyerhofer im Falle des Aufschleuderns folgende Formel [Mey78]:

$$h \propto \left(\frac{3\eta \cdot m_{\text{dampf}}}{\omega^2} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Demnach hängt die Dicke h von der Viskosität η , der Verdampfungsrate m_{dampf} und der Umdrehungsgeschwindigkeit ω ab.

Die Viskosität beeinflusst auch wesentlich die Homogenität der Schichten. So ist das Auftreten radialer Streifen möglich. Bei der Untersuchung von aufgeschleuderten TEOS-Solen fanden Kozuka et al. [Koz01] über Rauheitsmessungen bei steigender Viskosität der Sole vergrößerte Abstände und Höhen der Streifen. Eine Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit ergab eine Abnahme von Abstand und Höhe.

Die Ursache für diese Streifen ist der Marangoni-Effekt, hervorgerufen durch Schwankungen in der Oberflächenspannung der Sole. Bei ungleichmäßiger Verdampfung der Lösungsmittel zieht sich das aufgeschleuderte Sol an Stellen höherer Oberflächenspannung stärker zusammen und sorgt in Gebieten geringerer Spannung für ein Abfließen des Sols, dargestellt in Abbildung 1. Dieser Effekt tritt vermehrt auf, wenn zwei oder mehr Lösungsmittel mit verschiedenen Dampfdrücken verwendet werden.

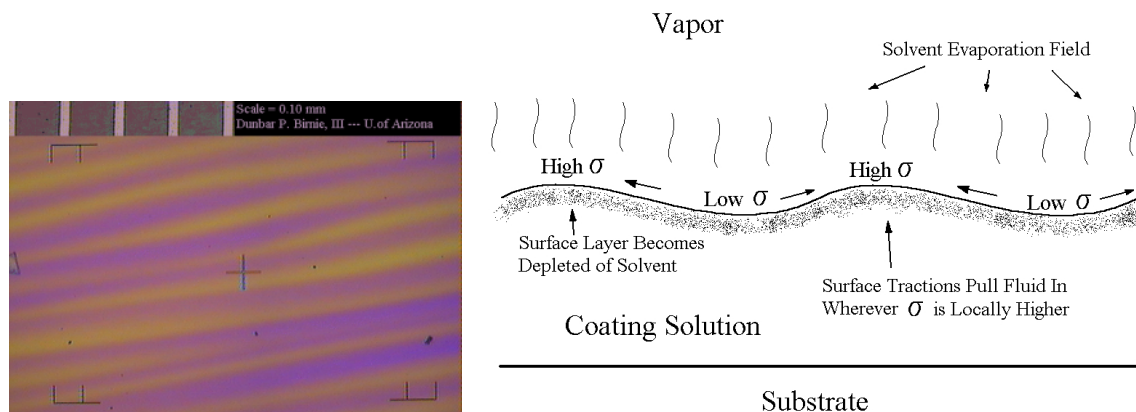


Abbildung 1: Aussehen und Entstehung des Marangoni-Effekts, aus [mse08]

Des Weiteren wird die Qualität der Schichten beim Aufschleudern von größeren Inhomogenitäten wie Kratzern, Mulden und Staubablagerungen auf dem Substrat beeinträchtigt. Das Sol umfließt die Hindernisse und auf der Schicht entstehen Fehler in der Form von Kometen. Abbildung 2 zeigt einen solchen Kometen, entstanden während der Bearbeitung des Promotionsthemas durch ein Hindernis auf einer Al_2O_3 -Schicht während der Beschichtung mit ZrO_2 -Sol.

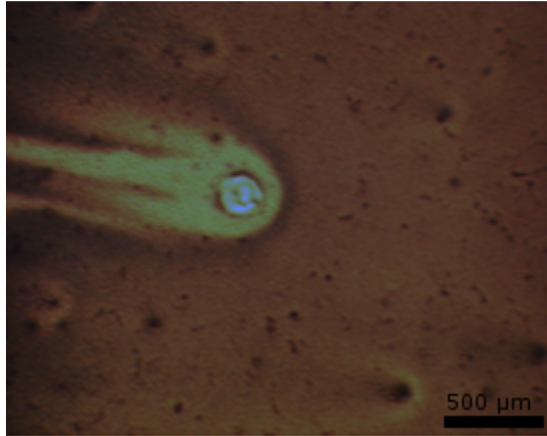


Abbildung 2: Kometenbildung durch ein Hindernis auf einer Al_2O_3 -Schicht während der Beschichtung mit ZrO_2 -Sol

Tauchen (Dip Coating)

Eine weitere Möglichkeit Sole zu applizieren, ist das Tauchen der Substrate in die Sole. Dabei kann die Dicke näherungsweise mit der Formel nach Landau, Levich und Derjaguin berechnet werden [Kro00]:

$$h = 0,94 \frac{(\eta \cdot U)^{2/3}}{\gamma_{lg}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (3)$$

Der größte Unterschied zur Formel nach Meyerhofer (2) besteht im konträren Einfluss der Geschwindigkeit U in diesem Prozess. Die Beschichtung erfolgt mittels des Mitreißens des Sols durch Zuggeschwindigkeit und Trägheit (Viskosität η) des Sols. Begrenzt wird die Schichtdicke durch die Dichte des Sols ρ , dessen Oberflächenspannung γ_{lg} und die Wirkung der Erdbeschleunigung g .

Eine hohe Oberflächenspannung bewirkt nicht nur dünnere Schichten, sondern ist, wie schon beim Marangoni-Effekt erklärt, eine weitere zu kontrollierende Eigenschaft, um gleichmäßige Schichten zu erzielen.

Direkt beeinflusst die Oberflächenspannung die Benetzung und die Adhäsion im dip- und im spin-coating Verfahren.

2.3 Benetzung und Oberflächenspannung

Beschreibbar wird die Benetzung über den Kontaktwinkel θ . Dabei bedeutet ein Kontaktwinkel von 90° oder mehr, dass die Oberfläche nicht oder nur teilweise von der verwendeten Flüssigkeit benetzt wird. Die Gleichung von Young (4) beschreibt den Kontaktwinkel als Resultat des Kräftegleichgewichtes zwischen Oberflächenspannung des Festkörpers (γ_{sg}), der Flüssigkeitsoberflächenspannung (γ_{lg}) und der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit

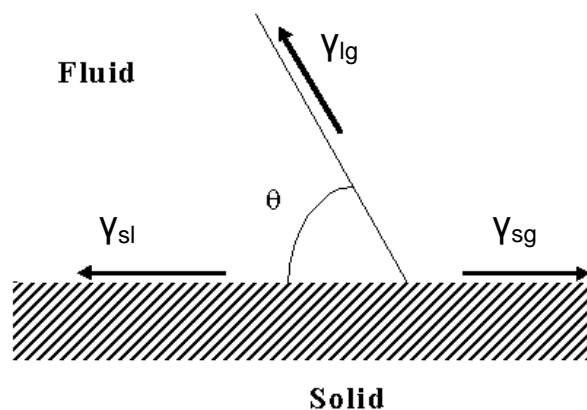


Abbildung 3: Grafische Darstellung zur Youngschen Gleichung

(γ_{sl}), grafisch dargestellt in Abbildung 3. Die Gleichung gilt nur für glatte, homogene Oberflächen.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (4) \quad [\text{You05}]$$

Um die Oberflächenspannung von Festkörpern anhand dieser Gleichung aus Kontaktwinkelmessungen zu bestimmen, wird eine Annahme für die Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit getroffen. Hierfür gibt es verschiedene empirische Modelle mit jeweils eigenen Stärken und Schwächen (Zismans kritische Oberflächenspannung [Zis64], Definition von Fowkes [Fow67], Verfahren nach Owens und Wendt [Owe69], nach Wu (nur für Oberflächenspannungen bis zu 35mN/m), nach van Oss) [Etz06].

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Ansatz nach Fowkes und der von Owens und Wendt Grundlage der Diskussion sein. Grundbestandteil beider Theorien ist die Unterteilung der Oberflächenspannung nach der Art der sich bildenden Wechselwirkungen. Aufgeteilt wird in polaren (Dipole, γ^p) und dispersen (London-Kräfte, γ^d) Anteil [Owe69].

Bei der Betrachtung der Adhäsion sind nur die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Anteilen von Bedeutung. Bei zwei Feststoffen in Kontakt wechselwirken nur die zwei polaren bzw. die zwei dispersen Anteile miteinander [Lug01].

Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung der Benetzung ist der Spreitparameter S:

$$S = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lg}) \quad (5)$$

Bei $S > 0$ wird die Oberfläche von der Flüssigkeit komplett benetzt. $S < 0$ bedeutet nur eine partielle Benetzbarkeit. Wird der Spreitparameter mit der Youngschen Gleichung verbunden, resultiert die Young-Dupré-Gleichung,

$$S = \gamma_{lg} \cdot (\cos \theta - 1) \quad (6)$$

bei der sich nur physikalisch sinnvolle Lösungen für θ ergeben wenn $S < 0$.

2.4 Dynamische Benetzung

Bei einem positiven Spreitparameter läuft ein Primärfilm vor der Hauptmasse der Flüssigkeit über die Oberfläche. Durch das Spreiten des Films entsteht in diesem, durch den energetischen Antrieb die Oberfläche zu minimieren, ein Spaltdruck.

Der Spaltdruck ist eine steile inverse Funktion der Filmdicke, was einen hohen Druckgradienten zwischen Flüssigkeitsmasse und der dünnen Peripherie des Films ergibt. Das bedeutet, dass Flüssigkeit in den Film gezogen wird.

Wenn sich die Kontaktlinie zwischen Film und Substrat bewegt oder bewegt wird, kann eine Hysterese im Kontaktwinkel beobachtet werden. Wird ein Tropfen aufgeweitet, so ist der anschließend entstehende statische Kontaktwinkel größer, als derjenige der nach der Kontraktion des Tropfens entsteht.

Bei Zwangsbenetzung (forced wetting) wird die Kontaktlinie mittels externer Kräfte fortbewegt. In diesem Fall ist zu beobachten, dass sich der ausbreitende Winkel bei steigender Geschwindigkeit U weiter vergrößern, während Rückzugswinkel kleiner werden. In Abbildung 4 ist die daraus entstehende Geschwindigkeitsabhängigkeit des sich einstellenden „dynamischen Kontaktwinkels“ schematisch dargestellt [Bla06].

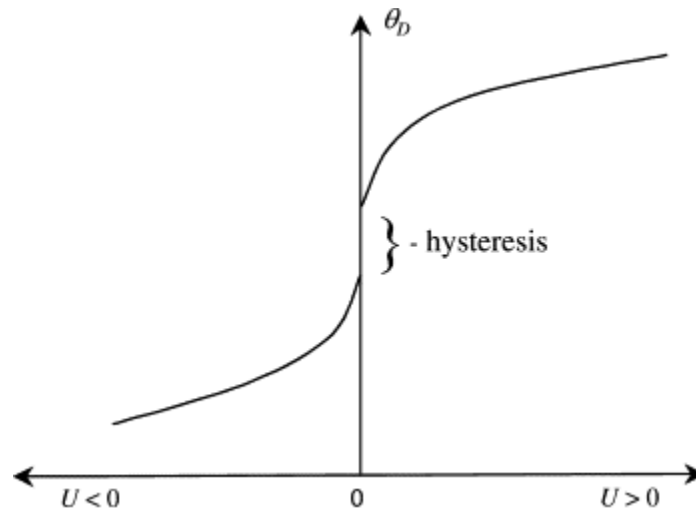


Abbildung 4: Wird die Kontaktlinie bewegt, verändert sich der dynamische Kontaktwinkel θ_D bei sich ändernder Geschwindigkeit U ; aus [Bla06]

Erreicht der dynamische Kontaktwinkel 0° oder 180° , so reißt der Film die zu verdrängende Phase mit. In diesem Fall wird von einem „dynamic wetting failure“ gesprochen. Bei kritischen Geschwindigkeiten bricht die Kontaktlinie in zwei oder mehr Arme schräg zur Horizontalen auseinander. Es entstehen sägezahnähnliche Gebilde [Bla79].

In der Praxis können thermische Gradienten, Rauheit, Heterogenität des Substrats, Benetzungshilfsmittel oder flüchtige Lösungsmittelbestandteile für Einschlüsse bei Winkeln nahe 180° sorgen. Die resultierenden Reibungswiderstände wirken direkt auf die Moleküle an der Kontaktlinie, wodurch deren Bewegung verlangsamt oder beschleunigt wird [Bla79].

Molekulare Wechselwirkungen sind das Haupthindernis für das Fortschreiten der Kontaktlinie. Weitere Einflussfaktoren auf die Geschwindigkeit der Kontaktlinie sind Oberflächendiffusion, Verdampfung, Kondensation, molekulare Umordnung, viskoelastische Verformung, das Eindringen, Anschwellen oder Auflösen des Substrats, Adsorption oder Desorption einer weiteren oberflächenaktiven Substanz, Störung der elektrischen Doppelschicht und Effekte aufgrund von Mikrorauheit und Mikroheterogenität des Substrats [Bla93].

Starke Wechselwirkungen und eine hohe Anzahl an Plätzen zur Wechselwirkung haben zur Folge, dass die Beschichtungsgeschwindigkeit stark verringert werden muss, um einheitliche Schichten zu erhalten. Bei schwach wechselwirkenden Systemen ist die kritische Geschwindigkeit höher und weniger abhängig von dem Kontaktwinkel [Bla93].

Diese Wechselwirkungen können mit dem statischen Kontaktwinkel beurteilt werden. Wasser kann durchaus auf hydrophoben Oberflächen (großer Winkel) schneller spreiten als auf hydrophilen (kleiner Winkel), jedoch wird anschließend der Film sich wieder zusammenziehen und Tropfen bilden [Bla93].

Insgesamt zeigt sich, dass nur dann verwertbare Oberflächenspannungen mit dem Kontaktwinkel gemessen werden können, wenn alle Einflüsse mitbedacht werden [Vol00].

Eine wichtige, akzeptierte Größe zur Beschreibung eines Benetzungsvorgangs ist die Kapillarzah Ca .

Sie gibt das Verhältnis von Viskositätskräften zu Oberflächenspannungen an den Grenzflächen von Flüssigkeiten und Gas oder unmischbaren Flüssigkeiten wieder.

$$Ca = \eta \cdot U / \gamma_{lg} \quad (7)$$

Dabei reicht die Kapillarzahl vom Spreiten eines Tropfens bis zum „curtain coating“, von hoch bis niederviskos, von Kohlenwasserstoffen bis zu flüssigen Metallen über mehrere Größenordnungen [Bla06].

Dagegen sind bisherige experimentelle und theoretische Untersuchungen meist nur auf geringe Geschwindigkeitsbereiche und Kapillarzahlen $Ca \ll 1$ beschränkt worden, was für einen typischen Beschichtungsprozess nicht zutreffend ist [Bla06]. Die meisten Theorien werden ungenau, wenn $Ca > 0,2$, dies ist jedoch bei fast allen Beschichtungsvorgängen der Fall. Bei den hier verwendeten Beschichtungsvorgängen beträgt $Ca \approx 6$ für das spin-coating und $Ca \approx 0,75$ im Falle des dip-coating.

2.5 Reale Festkörperoberflächen

Im Unterschied zu den bis hier behandelten theoretischen Oberflächen haben reale Festkörper heterogene Oberflächen. Neben der chemischen Zusammensetzung und der Kristallstruktur besitzt jede Oberfläche Verunreinigungen oder Oxidations- und Adsorptionsschichten.

Dadurch können Literaturwerte von Kontaktwinkelmessungen stark voneinander abweichen.

Metalle wie Eisen, Nickel, Aluminium und Kupfer sind mit Oxidschichten bedeckt, auf denen wiederum Wassermoleküle anhaften. Damit wird das elektrische Feld auf der Oberfläche durch ein polares Molekül neutralisiert [Sun02].

Von den Wassermolekülen reagieren einige chemisch weiter zu Hydroxylgruppen, an denen weitere Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen anhaften.

Zusätzlich sind die Oxidschichten, wenn in Kontakt mit der normalen Atmosphäre, mit Sulfiden, Sulfaten, Carbonaten, weiteren Salzen und aus der Luft aufgenommenen, organischen Verbindungen bedeckt. Den Schichtaufbau verdeutlicht Abbildung 5.

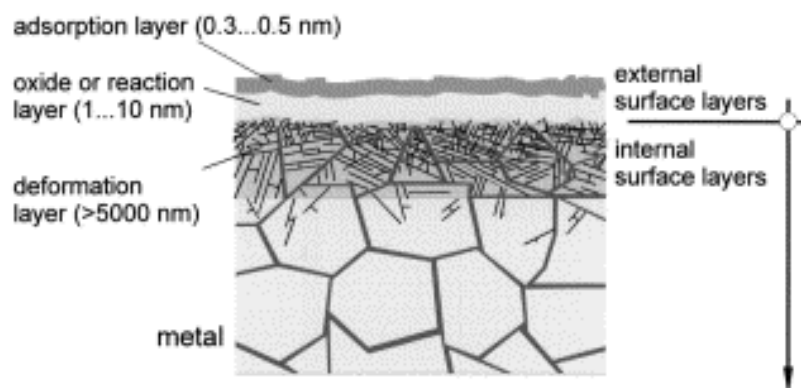


Abbildung 5: Reale Oberfläche von Metallen; aus [Lug99]

McCafferty et al. [McC97] finden mittels XPS Messung bei chromierten Stählen eine 3,8 nm bis 4,4 nm dicke Oxidschicht, die durch chemisches Ätzen und anschließende Argonplasmabehandlung abgetragen wird.

Über Entgasen und Thermodesorption ermitteln Simondet et al. [Sim88] bei industriell bezogenen Stählen in den ersten fünf Nanometern einen 70 prozentigen Anteil an Kohlen- und Sauerstoff.

Eine starke Änderung in der Oberflächenspannung durch adsorbierte organische Moleküle finden auch Trevoy et al. [Tre58].

Bernett et al. [Ber68] schreiben, dass die gemessene Oberflächenspannung von Metallen nicht vom Metall selbst, sondern von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängt. Das resultiert daraus, dass die Oberflächenspannung im Reinzustand im Bereich von 40 N/mm liegt und sich deshalb an Luft sofort eine Oxidschicht bzw. ein Wasserfilm auf der Oberfläche bildet.

Bei Messungen an SiO_2 vergrößert sich der Kontaktwinkel je höher die OH-Gruppen - Dichte ist. Die Hydrophobizität resultiert aus der Adsorption von organischen Bestandteilen der Luft [Tak03].

2.6 Al-O-Spezies in den Solen

Wird Al_2O_3 anders als aus dem Substrat wachsend gewonnen, z.B. aus Solen, so bilden sich zuerst Übergangsphasen, die sich erst durch erhöhte Temperaturen in die stabile Korundphase umwandeln. Diese unterschiedlichen Modifikationen treten je nach pH und Teilchengröße in unterschiedlicher Menge und zu abweichenden Temperaturen auf [Sha02], [Tsu98]. Gemein ist ihnen die Irreversibilität, d.h. auch bei Senkung der Temperatur bleibt die in diesem Moment vorhandene Phase bestehen [Wef87].

Wie bereits in [Dre07b] besprochen liegen in den in dieser Arbeit untersuchten modifizierten Yoldas Solen Al_{13} und Al^{3+} -Ionen, Di-, Tri-, und möglicherweise weitere Oligomere vor, jeweils in ihrem Anteil abhängig vom pH-Wert des Sols. Durch Alterung des Sols ist eine Rückbildung der Al_{13} -Ionen möglich und daraus folgend die Bildung weiterer Spezies.

Getrocknet bilden sich nach [Wef87] Aluminiumhydroxide die weiter in kristalline Trihydroxide und Oxid-Hydroxide bzw. gelatinösen Pseudoböhmit und röntgenamorphe Aluminiumhydroxide eingeteilt werden können.

Die Trihydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) Bayerit, Gibbsit und Nordstrandit können als Quelle für Böhmit ($\gamma\text{-AlOOH}$) verwendet werden. Der weniger geordnete Pseudoböhmit unterscheidet sich vom Böhmit hauptsächlich durch den erhöhten Wassergehalt [Wef87]. Im Gegensatz zu Böhmit, der 1 mol H_2O pro mol Al_2O_3 enthält, geben Bagwell und Messing 1,3 mol bis 1,8 mol H_2O für Pseudoböhmit an [Bag96].

Während das originale Yoldas-Sol sich zuerst in den Böhmit umwandelt [Yol75], bilden die in dieser Arbeit untersuchten modifizierten Yoldas-Sole aus der gelierten Masse eine röntgenamorphe Phase [Dre07b].

2.7 Thermische Entwicklung der Al-O-Phasen

Die Abspaltung von H_2O führt bei allen Hydroxiden zur Bildung der sogenannten Übergangstonerden. Eine graphische Übersicht der ablaufenden Phasentransformationen mit ungefähren Umwandlungstemperaturen zeigt Abbildung 6 (Santos et al. Version [San00] nach Misra). Der aus einem Yoldas-Sol gebildete Böhmit zeigt demnach eine Umwandlung über γ -, δ -, und $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ bis zum stabilen Korund [Yol75]. Frühere Untersuchungen zu den modifizierten Yoldas Solen weisen dagegen auf den Weg über $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ in den Korund hin [Dre07b]. Levin et al. haben die in Tabelle 1 aufgetragenen Dichten für alle Modifikationen von Aluminiumhydroxiden und -oxiden gesammelt. Die Dichte der Polymorphe nimmt dabei mit der Temperatur und damit u. a. der Abscheidung von Wasser zu [Lev98].

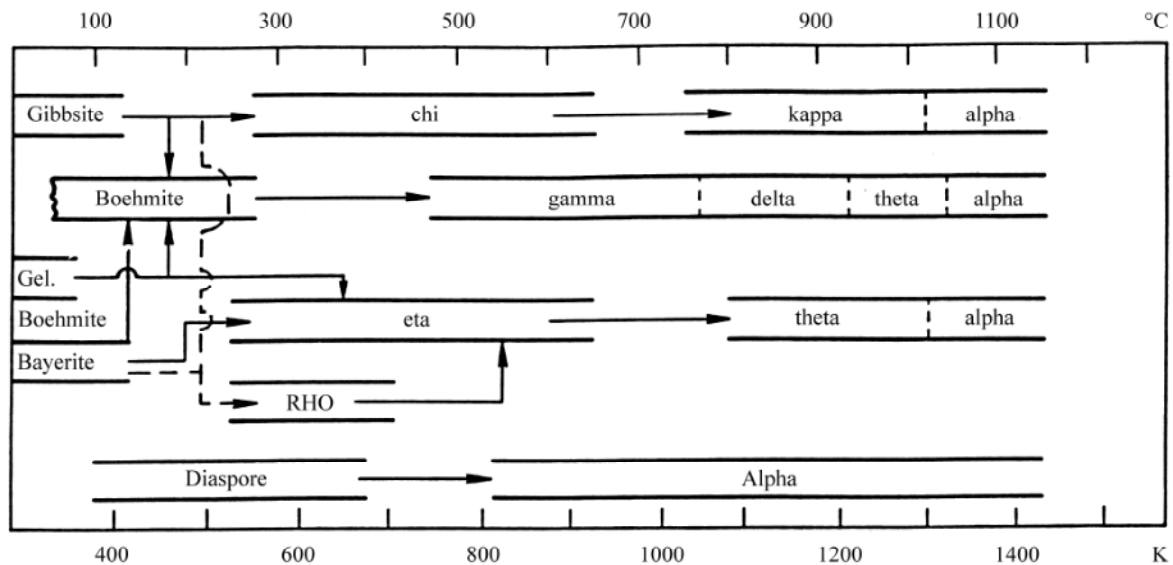


Abbildung 6: Thermische Phasentransformationen der Übergangstonerden (aus [San00]).

Tabelle 1: Dichten von Aluminiumhydroxiden und -oxiden nach [Lev98]

Aluminiumhydroxid oder -oxid	Dichte in g/cm ³
Gibbsite	2,45
Bayerit	2,5
Böhmite	3,08
Diaspor	3,38
γ , η	3,65 – 3,67
δ , θ , θ' , θ'' , γ	3,6 – 3,65
K	3,98
A	3,99

Allen kristallinen Al_2O_3 -Modifikationen liegt ein dichtest gepacktes O^{2-} -Teilgitter zu Grunde, entweder kubisch flächenzentriert oder hexagonal dichtest gepackt. Die unterschiedlichen Phasen entstehen durch die Besetzung der Oktaeder- oder Tetraederlücken des O^{2-} Teilgitters mit Al^{3+} -Kationen und somit der Ausbildung der spezifischen Elementarzelle [Wef87].

Zur Gruppe mit kubisch flächenzentriertem (kfz) Sauerstoffuntergitter gehören γ -, η -, θ - und δ - Al_2O_3 , zur hexagonal dichtest gepackten (hdp) Sauerstoffteilzelle werden α -, κ - und χ - Al_2O_3 zugeordnet.

Die Struktur von γ - Al_2O_3 ist seit Jahren viel diskutiert. Die Gründe liegen in der unterschiedlichen Ausbildung der Struktur bei verschiedenen Temperaturen und nach unterschiedlichen Herstellungsmethoden, wie auch in der schweren Erfassbarkeit mit analytischen Methoden [Din07, Dig06]. Durch die Umordnung der in den Oktaeder- und Tetraederlücken des Sauerstoffs sitzenden Kationen beim Übergang zu den weiteren metastabilen Aluminiumoxiden δ - Al_2O_3 oder θ - Al_2O_3 sind je nach Zeitpunkt der Probenname unterschiedliche Ergebnisse möglich [Dig06] (tetragonal verzerrt oder ein verzerrtes kubisches Spinell).

Eine ähnliche Struktur kann auch für η - Al_2O_3 angenommen werden, da η - Al_2O_3 und γ - Al_2O_3 64/3 Kationen pro Elementarzelle besitzen. Das gesamte Gitter von η - Al_2O_3 ist weniger verzerrt als das von γ - Al_2O_3 , dafür hat η - Al_2O_3 ein ungeordneteres Sauerstoffgitter [Lev98].

Früher aufgetretene Bezeichnungen dieser beiden Oxide als Hydrogenspinelle, mit der Schreibweise $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sind nicht mehr haltbar [Zho91]. Trotzdem ist die Verbindung zu H_2O wichtig, da die metastabilen Al_2O_3 -Phasen, die durch Abspaltung der OH-Gruppen aus $\text{Al}(\text{OH})_x$ -Phasen entstanden sind, sich durch eine hohe spezifische Oberfläche auszeichnen. Da es sich um aktive Oberflächen handelt, finden diese Modifikationen, vor allem γ - Al_2O_3 , Anwendung als Katalysatormaterial [Urr89, Car07].

δ - Al_2O_3 kann als Superzelle von γ - Al_2O_3 , mit geordneteren Kationenleerstellen beschrieben werden. Die Einheitszelle lässt sich als dreifaches γ - Al_2O_3 -Gitter, mit 160 Atomen und damit 64 Kationen, in der Einheitszelle verstehen. Auch hier wurde von entweder tetragonalem oder orthorombischem Auftreten berichtet, allerdings wurde nur von tetragonalen Gitterstrukturen berichtet, wenn δ - Al_2O_3 aus Böhmit gewonnen wurde [Lev98].

Der Übergang von η - oder γ - zu θ - Al_2O_3 erfolgt über die Umverteilung der Kationen bis sich ein monoklines Gitter bildet. Die Struktur von θ - Al_2O_3 kann daher als Übergangsphase zur hdp-Struktur von Korund bezeichnet werden. Die 8 Kationen/Zelle [Lev98] sind gleichmäßig über tetraedrische und oktaedrische Zwischengitterplätze verteilt [Zho91]. Weitere neu entdeckte monokline Übergangsphasen werden mit θ' - θ'' - und λ - Al_2O_3 bezeichnet [Lev98].

Am Ende aller Umwandlungen steht nach einer rekonstruktiven Rekristallisation mit α - Al_2O_3 die einzige thermodynamisch stabile Oxidform von Aluminium. Im hexagonal dichtest gepackten Sauerstoffgitter sind $2/3$ der Oktaederlücken mit Al^{3+} -Ionen besetzt, jedoch mit einer leichten Verzerrung hin zu den freien Plätzen. Die kristallographische Einheitszelle enthält zwei Formeleinheiten [Lev98].

3. Experimentelles

3.1 Materialien

3.1.1 Sole

Modifizierter Yoldas-Prozess

Den Ausgangspunkt für die Beschichtung bildeten nach dem modifizierten Yoldasverfahren hergestellte Sole. Im Gegensatz zu den klassischen Yoldas-Solen [Yol75] kann damit ein höherer Feststoffgehalt erreicht werden.

Dabei wird Aluminiumsekundärbutylat (ASB, 75 wt% ASB in 2-Butanol, Aldrich) bei 85°C vollständig in wässriger Aluminiumnitratlösung ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck, puriss p.a.) hydrolysiert. In vorangegangenen Versuchen hatte sich ein Sol mit einem molaren Verhältnis von Nitrat zu Aluminium $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Al}) = 0,6$ als Optimum für undotierte Alumosole ergeben [Dre07], so dass, wenn nicht anders vermerkt, Sole mit diesem Verhältnis hergestellt wurden. Unter Rühren wurde das Reaktionsgemisch 45 Minuten bei 87°C gehalten und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. In den meisten Fällen blieb eine Schicht 2-Butanol oberhalb des Sols zurück, die abpipettiert wurde. Da 2-Butanol sich zu 90 g/L in H_2O lösen kann [GES08], musste nach Entfernung der Zweitphase das Sol nochmals erhitzt werden, um den restlichen Alkohol zu verdampfen. Aufgrund der oberflächenspannungssenkenden Wirkung des 2-Butanols wurde im späteren Verlauf der Promotion nur die Zweitphase abpipettiert, aber auf die zusätzliche Heizphase verzichtet. Die so entstandenen Sole tragen zur Kennzeichnung den Zusatz 2B.

Mit der verwendeten Rezeptur haben die Sole einen Feststoffgehalt von ~10m% Al_2O_3 und einen pH-Wert zwischen pH= 3 und 3,6. Über Zugabe oder weiteres Verdampfen von H_2O kann dieser Anteil gesenkt oder erhöht werden. Sollten Sole mit 2-Butanol und erhöhtem Feststoffgehalt produziert werden, so musste nach der Verdampfungsphase 2-Butanol zugegeben werden um wieder die Sättigungskonzentration zu erreichen. Alternativ kann auch direkt während der Hydrolyse weniger H_2O zugegeben werden, da dann jedoch die Gefahr der Gelierung des Sols stark ansteigt, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

Redispergierter Böhmit

Des Weiteren kamen Sole aus redispergiertem Böhmit (Disperal OS-1, Fa. Sasol) mit Ethanol oder H_2O als Dispersionsmittel zum Einsatz (BAM-V.4, R. Sojref).

Dotierung mit Fe und Cr

Zur Dotierung der modifizierten Yoldas-Sole wurde das Aluminiumnitrat mit Eisen- oder Chromnitrat bis zu einem Anteil von 10 mol% Fremdionen ersetzt. Bei der Dotierung mit Fe wurde eine Hydrolysetemperatur von $T = 75^\circ\text{C}$ gewählt, bei höheren Temperaturen kam es zur sofortigen Bildung eines braunen Niederschlags.

3.1.2 Additive

Neben dem bei manchen Solen schon vorhandenen 2-Butanol wurden zur Verbesserung der Soleigenschaften weitere organische Additive zugegeben. Die Zugabe erfolgte in m% ausgehend vom Gesamtsol.

Polyvinylpyrrolidon K90 (PVP, Fa. Fluka Chemika) löst sich sowohl in Wasser als auch in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel und hat aufgrund seiner amorphen Struktur keinen Schmelzpunkt, sondern nur eine Glasübergangstemperatur, welche abhängig vom Polymerisationsgrad zwischen $110^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$ liegt. In stark sauren Lösungen hydrolysiert der Lactam-Ring zur Aminosäure-Gruppe. Unter alkalischen Bedingungen und erhöhter

Temperatur vernetzen die Ketten zu wasserunlöslichen Produkten. Die Strukturformeln des Reaktionsablaufs zeigt Abbildung 7.

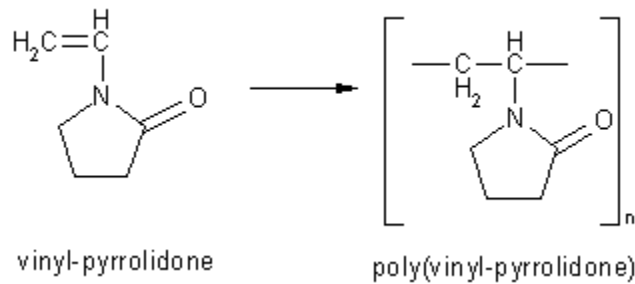


Abbildung 7: Strukturformel von PVP

Der Hauptnutzen von PVP liegt in der starken Viskositätssteigerung der verwendeten Sole, womit in einem Schritt dickere Schichten erzielt werden können.

Kozuka et al. [Koz06] beobachteten, dass PVP bei Temperaturen unterhalb von 300°C die Spannungen in trocknenden Filmen verringert. Das geht mit einer verzögerten Verdichtung der Schicht einher.

Problematisch ist allerdings der Temperaturbereich oberhalb von 300°C in dem PVP verbrennt und der Film sich verdichtet, so dass die Rissbildung gegebenenfalls nur zu höheren Temperaturen verschoben wird.

Die Zugabe von PVP erfolgte zunächst als wässrige Lösung mit einem Anteil von 15m% PVP. Der Vorteil sofortiger Löslichkeit, wenn die PVP-Lösung in das Sol eingebracht wird, bringt den Nachteil der Senkung des Feststoffanteils im Sol mit sich. Daher wurde im weiteren Verlauf der Arbeiten PVP als Pulver zu den Solen gegeben und die Lösung des Additivs mittels mehrstündigen Rührens erzielt.

Polyvinylalkohol (durchschnittliches Molekulargewicht 30,000 bis 70,000; Sigma-Aldrich) wurde ebenfalls als Pulver zum Sol zugegeben und mittels mehrstündigen Rührens gelöst. Die Strukturformel des synthetischen Polymers zeigt Abbildung 8.

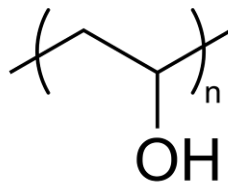
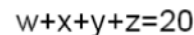


Abbildung 8: Strukturformel von PVA

Hwang et al. [Hwa07] berichten, dass die Haftung von Aluminiumoxidschichten durch PVA-Zugabe verbessert wird. Die Autoren führen das auf eine verringerte Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers zurück. Die Schrumpfung der Schicht am Beginn der Trocknung wird somit verringert. Wichtig ist dies, weil die Mehrheit der in der Schicht auftretenden Spannungen von der Trocknung beim Aufheizen herrührt und nicht von thermischen Spannungen [Koz06].

Tween 80 (Fa. Fluka Bio Chemika) oder auch Polysorbat 80 ist ein Polyoxyethylensorbitanmonooleat. Die für ein nichtionische Netzmittel charakteristischen hydrophilen Gruppen dieses Moleküls bestehen aus Polymeren von insgesamt 20 Ethylenoxiden, die in Abbildung 9 den linken Teil der abgebildeten Strukturformel bilden. Tween 80 ist unabhängig vom Säuregrad seiner Umgebung einsetzbar.



TritonX ist ein weiteres Netzmittel, mit dem Versuche zur Absenkung der Oberflächenspannung der Sole durchgeführt wurden. Den hydrophilen Teil des nichtionischen Tensids bildet eine Polyethylenoxid – Gruppe. Die Anzahl der beinhaltenden Ethylenoxide ergibt den charakteristischen Namen des Netzmittels. In dieser Arbeit wurde TritonX-100 und TritonX-40 verwendet, die durchschnittlich 9,5 bzw. 4 Ethylenoxide beinhalten. Der hydrophobe Teil besteht aus einer Hydrocarbongruppe (4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl). Abbildung 10 zeigt die Strukturformel von TritonX-100.

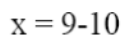


Abbildung 10: Strukturformel von TritonX-100

Bei der Wahl der Zusätze ist zu berücksichtigen, dass sich durch die Organik auch das thermische Verhalten der Sole und der resultierenden Produkte ändert. Nach der Applikation der Schicht auf das Substrat muss der Trocknungsprozess so abgestimmt werden, dass die Qualität der Schicht bestehen bleibt. Bei zu schnell abdampfendem Lösungsmittel und organischen Additiven kann es zur Rissbildung kommen. Ist die Haftung zum Substrat ungenügend, entstehen durch die bei der Trocknung auftretenden Spannungen, Risse oder die Schicht löst sich wieder vom Substrat.

3.1.3 Substrate

Zur Beschichtung wurden die Legierungen SC16, Inconel-718, Inconel-617, TiAl, 1.4301 und 1.4922 verwendet.

SC16 ist eine einkristalline Nickelbasislegierung. Durch seinen Aufbau besitzt SC16 selbst bei 85% der Schmelztemperatur eine hohe mechanische Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit. Dadurch eignet es sich für Hochtemperaturbauteile wie Flugzeug- und Gasturbinenschaufeln [Kam03].

Inconel-718 (Alloy 718, Inc718) ist eine ausscheidungshärtbare Nickelbasislegierung. Sie wurde entwickelt, um hohen Zug- und Kriechbelastungen bei Temperaturen bis zu 700°C zu widerstehen. Die träge Aushärtungsreaktion erlaubt Anlassen und Schmieden ohne Verhärten der Legierung während des Aufheizens und Abkühlens. Eingesetzt wird Inconel-718 in Flugzeugzellenteilen wie Rädern, Schaufeln sowie Hochtemperaturbolzen und -halterungen [Col88].

Inconel-617 (Alloy 617, Inc617) ist eine Mischkristall-Nickel-Chrom-Cobalt-Molybdän-Legierung mit hoher Widerstandskraft gegenüber Hochtemperaturoxidation und korrosiven Medien. Möglich wird dies durch den hohen Nickel- und Chromgehalt in Verbindung mit den geringen Mengen an Aluminium, die die Bildung einer Cr_2O_3 -Schicht unterstützen. Cobalt und Molybdän sorgen für eine Mischkristallhärtung. Die Stabilität bis zu 980°C erlaubt den Einsatz als Werkstoff für Teile von luftführenden Verbrennungsrohren in Flugzeugen und stationären Gasturbinen, zusätzlich als Katalysatorträger bei der Produktion von Salpetersäure und als Reduktionsbehältnis bei der Gewinnung von Molybdän [Cho10].

1.4301 (X5CrNi-18-10) ist ein austenitischer Stahl, der durch Ausbildung einer Chromoxidschicht bei Normbedingungen rostfrei ist.

TiAl ist eine Titanlegierung die durch den hohen Al-Anteil TiAl_3 -Phasen ausscheidet. Wie bei den Nickelbasislegierungen bewirkt diese Phase eine Steigerung der Festigkeit. Weitere wichtige Eigenschaften sind die geringe Dichte und die gute Oxidationsbeständigkeit bis zu 700°C. Dadurch sind sie interessante Materialien für die Fahrzeug- und Raumfahrtindustrie [App00].

Die hier verwendete Legierung Ti-47Al-2Mn-2Nb wurde mit 0.8 vol% TiB_2 verstärkt, das nadelartige Partikel bildet [Cam97].

Zwischen 1960 und 1985 wurde hauptsächlich **1.4922 (X20CrMoV 12-1)** im Kraftwerksbau für Rohrleitungen verwendet [Buc09]. Das martensitische Gefüge mit ferritischen Bereichen ist ein Chromoxidbildner, bildet jedoch nach längerer Zeit bei 550°C M_{23}C_6 -Karbide aus, die zur Versprödung des Werkstoffes führen [Kie05]. Der Ersatz erfolgte durch Legierungen mit Zugabe von W, Mo und Nb um die Kraftwerke bei höheren Drücken und Temperaturen zu fahren [Buc09]. Eine Beschichtung von 1.4922, die die Legierung vor der einwirkenden Atmosphäre schützt, könnte aber für eine weitere Verwendung für Kraftwerksrohre sorgen.

Tabelle 2: Zusammensetzung der verwendeten Metallsubstrate in m%

	Fe	Ni	Co	Cr	Mo	Nb+Ta	C	Al	Ti	Mn	Quelle
SC16	-	Bal.	-	16	3	3-5	-	3-5	3-5	-	[Kam03]
Inc617	0-3	Bal.	10-15	20-24	8-10	-	0,05-0,15	0,8-3,5	-	-	[Fau08]
Inc718	Bal	50 – 55	1	17-21	2,8-3,3	5	0-0,08	0,4-0,8	0,6-1,1	-	[Fau08b]
1.4301	Bal	8 – 10,5	-	17,5 - 19,5	-	-	≤ 0,07	-	-	≤ 2	[Thy11]
TiAl	-	-	-	-	-	2	-	47	Bal.	2	[Skr07]
1.4922	Bal	0,3-0,8	-	10-12,5	0,8-1,2	-	0,17-0,23	-	-	0,5	[Kie05]

3.2 Soleigenschaften

3.2.1 Gehalt an 2-Butanol

Die Konzentration von 2-Butanol in modifizierten Yoldas-Solen wurde mittels Gaschromatographie mit angeschlossener Massenspektroskopie (GC-MS) bestimmt (BAM-I.2, K. Kaminski).

Zur Verwendung kam ein Purge and Trap (P&T) System. Dabei durchströmt Gas eine für 10 Minuten bei 40°C gehaltene Lösung und reißt dabei verdampfende Spezies mit, die in der Falle (Trap MC-08 mikrogepackt mit Chromosorb G HP) bei -100°C gefangen werden. Durch Erhitzen auf 250°C für sieben Minuten desorbiert die Falle die Probenbestandteile wieder, die dann mittels GC-MS analysiert werden können. Der Gaschromatograph wurde mit 10 K/min auf 220°C geheizt und die austretenden Gase mittels MS über den Bereich des Masse zu Ladung Verhältnisses $m/z = 20 - 300$ analysiert.

Die als Standard gemessene wässrige 1 m% 2-Butanol-Lösung in einer 1:20000 Verdünnung, ergab ein gemessenes Masseverhältnis 2-Butanol zu Wasser von 0,5 µg/g. Darauf aufbauend wurde jeweils ein modifiziertes Yoldas-Sol ohne (in 1:100 Verdünnung) und eines mit 2-Butanol-Sättigung (in 1:20000 Verdünnung) gemessen.

3.2.2 Teilchengröße

Zur Messung der Größe der Partikel in den Solen wurde die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) verwendet. Dabei werden die Fluktuationen des unter 90° registrierten Streulichts von Laserstrahlung gemessen. Diese entstehen durch die Brownsche Molekularbewegung. Größere Teilchen bewegen sich langsamer als kleine, so dass die Zahl der Partikel im beobachteten Volumen variiert. Der Auswertung liegt die Stokes-Einstein-Gleichung zu Grunde, die den Zusammenhang zwischen Teilchengröße,

Diffusion (Brownsche Bewegung der Partikel) und Viskosität des umgebenden Mediums beschreibt.

Der im Rahmen der Promotion verwendete Zeta Sizer 3 (Firma Malvern) misst die Autokorrelationsfunktion des Streulichts und errechnet daraus einen mittleren Teilchendurchmesser (Z_{AVE}), den Polydispersitätsindex und Intensitätsverteilungen. Zur Verbesserung der Messung von kleinen Partikeln wurde das Gerät mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ (ADLAS, 200 mW) nachgerüstet.

Für den Messbereich von 5 nm – 300 nm liegt Rayleigh-Streuung vor. Bei dieser ist die Intensität des Streulichtes proportional zur sechsten Potenz des Partikeldurchmessers. Für eine typische Korrelationsfunktion werden ca. 10^8 Counts pro Channel am Anfang gemessen. Bezogen auf die relative Teilchenanzahl bedeutet das, dass ca. 100 Partikel von 200 nm einen Beitrag zur Streuintensität leisten, wie 10^8 Partikel von 20 nm.

Ein weitere Besonderheit der Methode besteht darin, dass mit einer hohen Verdünnung der Messlösung (Konzentration $c < 10^{-4}$) gemessen werden muss, um Mehrfachstreuung zu vermeiden. Die unterschiedlichen Verdünnungen verändern in den Solen den Elektrolytgehalt und den pH-Wert. Dadurch könnten sich andere Al-Spezifikationen sowie Agglomerationen / Desagglomerationen bilden als im Ursprungssol und damit abweichende Messergebnisse bewirken. In [Dre07b] wurden diese Auswirkungen untersucht, mit dem Ergebnis, dass bei einer Verdünnung der Sole von 0,05 m% bis 0,5 m% Al_2O_3 ein Plateau erreicht wird, an dem die Messwerte konstant bleiben. Gleichzeitig ist in diesem Bereich die Bedingung der single scattering approximation erfüllt. Zusätzlich zur Verdünnung mit H_2O wurden in späteren Untersuchungen die Sole mit Salpetersäure mit einem pH = 3 verdünnt.

3.2.3 Viskosität

Die Viskosität der Sole wurde mit einem Rheometer (Haake Rheostress RS300, Fa. Haake) mit einer Kegel-Platte-Anordnung und stufenweiser Erhöhung der Scherrate auf maximal 2500 s^{-1} bestimmt. Die Lücke zwischen Kegel und Platte beträgt an der Kegelspitze 0,06 mm, der Winkel des Kegels 1° . Zur Temperierung während der Messung kommt ein Haake Thermostat zur Anwendung, der die Temperatur bei $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ hält.

3.2.4 Oberflächenspannung

Die Messung der Oberflächenspannung der Sole erfolgte mit einem Tensiometer (K100, Fa. Krüss) mittels der Wilhelmy-Plattenmethode. Dabei wird, wie in Abbildung 11 gezeigt, eine aufgeraute, rechteckige Platinplatte mit einer definierten Länge und Dicke in die zu messende Flüssigkeit getaucht und von dieser sofort benetzt (Kontaktwinkel $\theta = 0$). Die Oberflächenspannung ist dann proportional zur Gewichtskraft der Flüssigkeitslamelle, die mittels eines Waagebalkens bestimmt wird. Das verwendete Tensiometer ist mit einem Thermostat (K15, Fa. Haake) verbunden, der die Temperatur der untersuchten Flüssigkeiten auf $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ hält.

Neben den routinemäßigen Untersuchungen der Sole, wurde auch der Einfluss von 2-Butanol auf Wasser und in Wasser dispergiertem Böhmit auf die Oberflächenspannung untersucht. Dazu wurde schrittweise 2-Butanol zu Wasser bzw. einer 15m% Böhmitlösung zugegeben und anschließend die Oberflächenspannung gemessen, bis 10m% 2-Butanol in der jeweiligen Lösung vorhanden war.

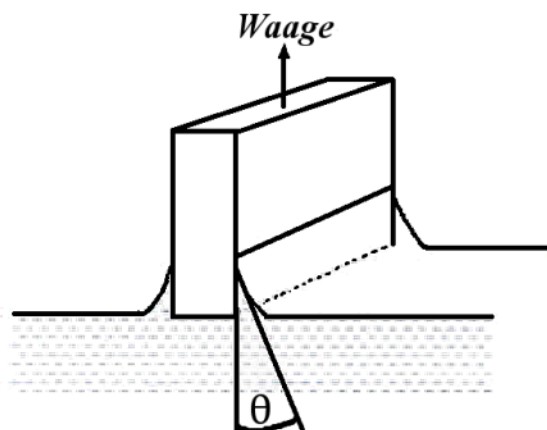


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Wilhelmy-Plattenmethode

Für die Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung der Sole werden Kontaktwinkel gegen Polytetrafluorethylen (PTFE) gemessen. Dazu wurde die Silhouette von jeweils sieben 4 μ l Tropfen mittels einer Kamera-Computer-Verbindung (SCA20, Dataphysics) erfasst und die Kontur per Software ausgewertet. Waren die Winkel zu klein oder die Reflexion an der Substratoberfläche zu hoch, um mit dieser Methode ausgewertet zu werden, wurde die Grenzfläche Substrat-Tropfen von Hand festgelegt, so dass dann die Winkel berechnet werden konnten.

3.2.5 UV-vis-Spektroskopie

Die optische Transparenz bzw. Extinktion der modifizierten Yoldas-Sole wurde mittels eines UV-vis-Spektrometers (Shimadzu UV-3101PC) gegen Luft als Referenz gemessen. Damit sind Aussagen zur Konzentration von Dotierungen und gegebenenfalls zu Veränderungen durch Alterungsprozesse möglich. Gemessen wurde im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 800 nm unter Verwendung von Semi micro-Küvetten (Plastibrand) mit den Maßen 12,5 mm x 12,5 mm x 45 mm.

Untersucht wurden neben dem undotierten mY, mY mit 1 mol% Cr, mY mit 1 mol% Fe ohne und mit PVP-Lösung, mY mit 2 mol% Fe und eine wässrige $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit 1 mol% Fe in der Konzentration wie vor Zugabe des ASB während der Hydrolyse eines normalen mY-Sols.

Das Verhalten von Cr-dotierten Solen wurde mit wässrigen Lösungen verglichen, die denselben Anteil an $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ beinhalten wie die Sole mit 1 mol%, 2 mol%, 5 mol% und 10 mol%.

3.2.6 NMR-Spektroskopie

Der Einfluss der 2-Butanol-Zugabe auf die Al-Speziation in den Solen wurde über ^{27}Al -NMR bestimmt (BAM-I.3, D. Pfeiffer). Dazu wurde ein BRUKER DMX 400 NMR-Spektrometer bei einer Anregungsfrequenz von 104,25 MHz für ^{27}Al oder von 400,14 MHz für ^1H verwendet. 32.000 Punkte wurden während einer Aufnahmezeit von 0,314 s mit einer Sweepweite von 500 ppm aufgenommen. Nach jeweils einer Relaxationszeit von 2 s erfolgte eine weitere Messung bis 64 Akkumulationen erreicht waren.

Zur Einstellung optimaler Messbedingungen wurde vor allen Messproben das ^{27}Al NMR-Spektrum einer 0,1 molaren Lösung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in D_2O aufgenommen. Dabei wurden jeweils die ^1H - und ^{27}Al - Frequenzankopplungen an den Probenkopf optimiert (Wobbeln = überfahren und pendeln zwischen Frequenzbereichen) und auf das D_2O -Signal geschimmt (keinerlei Gradienten in Bezug auf das NMR-Signal in der Probe). Anschließend wurde die Messprobe eingesetzt, für ^1H und ^{27}Al abgestimmt und im ^1H -Bereich auf das H_2O -

Signal oder, wenn in den Proben vorhanden, auf ein Signal der organischen Komponenten im ^1H -Bereich geschimt.

Die Prozessierung der Spektren erfolgte mittels TOPSPIN- Software zur Phasen- und Basislinienkorrektur. Dazu wurde die scharfe Linie rechts in den Spektren für $\text{Al}^{3+} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ für alle erhaltenen Spektren auf 0 ppm gesetzt und die ^{27}Al NMR-Messung einer 0,288 molaren $\text{Na}(\text{ClO}_3)_3$ -Lösung in D_2O bei 25°C im 10 mm-Röhrchen zur Untergrund-Korrektur verwendet.

3.3 Xerogelegeigenschaften

Um Xerogele zu erhalten, wurden die Sole im Sandbad bei $\sim 80^\circ\text{C}$ eingedampft und anschließend für 30 Minuten bei 120°C im Ofen gehalten.

3.3.1 Differentialthermoanalyse (DTA) und Dilatometrie

Die thermischen Eigenschaften der aus den Solen nach Verdampfung des Dispersionsmittels erhaltenen festen Produkte wurden mittels der Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse (TAG-DTA-24-16, Setaram; BAM-V.4, S. Reinsch) bei einer Aufheizrate von 5 K/min bis 1400°C bestimmt. Somit waren Aussagen zur Überprüfung einer korrekt abgelaufenen Synthese und zum Einfluss von Dotierungen und Additiven auf das Ausbrandverhalten der Additive und auf die Umwandlung der Aluminiumoxidphasen möglich.

Das Ausbrandverhalten wurde weiter spezifiziert durch massenspektroskopischen Nachweis der ausgetretenen Gase.

MY-Xerogel wurde zu einer 3,5 mm langen Tablette gepresst und anschließend mittels Hochtemperatur-Vertikal-Dilatometer 402E (Fa. Netzsch) (BAM-V.4, R. Schadrack) das Schwindungsverhalten untersucht.

3.3.2 Röntgenphasenanalyse

Zur Spezifizierung der Phasenumwandlung wurden die Xerogele von modifizierten Yoldas-Solen getempert bei 500°C , 838°C , und 1150°C mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (BAM I.3, F. Emmerling). Die Temperaturen zur Temperung der Xerogele ergaben sich aus den mittels Dilatometrie und DTA erhaltenen Werten zu vermuteten Phasenumwandlungen.

Die Analyse der Proben erfolgte mittels eines SIEMENS D5000 Diffraktometers (Cu-K_α -Strahlung) in Bragg-Brentano Geometrie. Die Messungen wurden in einem Winkelbereich von 7° bis 90° in 2θ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und einer Messzeit von 6 Sekunden/Schrittweite durchgeführt. Es ergab sich daraus eine Gesamtmesszeit von jeweils 2h. Die qualitative Phasenanalyse erfolgte unter Verwendung der JCPDS-ICCD (Joint Committee on Powder Diffraction International Centre for Diffraction Data) Datenbank und der geräteeigenen Software DIFFRAC AT und EVA (BrukerAXS, Karlsruhe).

3.3.3 IR-Spektroskopie

IR-Spektroskopie im Wellenzahlbereich zwischen 4000 cm^{-1} and 600 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} wurde für kommerzielle und selbstsynthetisierte Xerogele sowie Aluminiumoxide mit einem FT-IR-Spektrometer Equinox 55 (Bruker, Ettlingen

(Deutschland)) in Transmission durchgeführt (BAM-I.4, A. Kohl). Dazu wurden die Pulver mit KBr zu Presslingen verarbeitet.

3.3.4 Mößbauer-Spektroskopie

Um eine Aussage über das Verhalten der Fe-Dotierungen zu erhalten, wurden mY-Xerogele mit 1 mol% Fe-Dotierung bei 500 °C, 800 °C, oder 1200 °C getempert und anschließend mittels Mößbauerspektroskopie analysiert (BAM-I.3, M. Menzel).

Die mögliche Charakterisierung des Oxidationszustands und der Koordinationszahl von Eisen und seinen Ionen durch Mößbauer-Spektroskopie beruht auf der hohen Energieschärfe des aus ^{57}Co entstehenden Isotops ^{57}Fe . Dadurch können zusammen mit der durch die Bewegung der Quelle auftretenden Verschiebung der Energie der Strahlung durch den Dopplereffekt sehr geringe Energieunterschiede zwischen der Festkörperumgebung der Quelle und der des Absorbers untersucht werden. Über die kontinuierliche Änderung der Geschwindigkeit der Quelle, erhält man somit eine Aussage über die Hyperfein-Wechselwirkung im neV- bis μeV -Bereich. Werden die Counts der γ -Quanten über der Geschwindigkeit der Quelle in mm/s aufgetragen, so entsteht ein für jede Zustandsart des Fe typisches Spektrum, hervorgerufen durch elektrische und magnetische Felder durch Nachbaratome und Elektronen im Kristallgitter.

Bei unmagnetischen Prüfkörpern lassen sich mit Hilfe der Lage der Peaks im so erhaltenen Transmissionsspektrum die Größen Isomerieverschiebung (Abstand des Dublettschwerpunkts vom Nullpunkt der x-Achse) und Quadrupolaufspaltung (Abstand der zwei Dublettminima) bestimmen, die dann Bindungszuständen zugeordnet werden können.

Zur Aufnahme der Spektren wurde ein Mössbauer-Spektrometer in konstanter Beschleunigung von WissEl Electronics (Starnberg, für 295 K und 77 K) verwendet. Die Mössbauer-Quelle aus ^{57}Co in einer Chrommatrix hatte eine durchschnittliche Aktivität von ungefähr 0,33 GBq, der Proportional-Zähler mit einem Zählrohrdurchmesser von 50,8 mm (LND Inc., Ocean Side, New York, USA) wurde mit einer Spannung von 1950 V betrieben. Die Proben mit einer Masse von 500 mg bis 800 mg wurden in einen dicht schließenden Polyethylen-Zylinder mit einem Durchmesser von 19 mm gefüllt. Anschließend wurden die Spektren mit einer maximalen Geschwindigkeit von ± 3.6 mm/s aufgenommen und auf eine Standard α -Fe-Folie (GoodFellow GmbH, Bad Nauheim) bezogen.

3.4 Schichtherstellung

3.4.1 Vorbehandlung der Substrate

Die zu beschichtenden Metallsubstrate wurden mittels einer Schleif- und Poliermaschine RotoPol-31 (Fa. Struers) unter Verwendung von Diamantpolitur (Dia-Pro 9 μm – 3 μm) und DP-Suspension (P 1 μm) auf Rauheitswerte von $R_a = 0,02$ μm poliert (BAM-V.4, R. Koslowski).

In der Literatur existieren viele Ansätze zu Reinigung und Verbesserung des Haftvermögens, beispielhafte Auflistungen finden sich in [Tre58], [Bai84], und [Man94]. Um nahe am industriellen Prozess zu bleiben, wurde hier auf aufwendigere Reinigungsschritte verzichtet und nur mit Ethanol und entionisiertem Wasser gespült und anschließend die Proben bei 70°C getrocknet.

3.4.2 Charakterisierung der Substrate

Benetzung und Adhäsion hängen unter anderem von der Oberflächenenergie des Substrats ab, daher wird der Beschichtungserfolg auch vom Zustand des zu beschichtenden Substrats bestimmt [Moh06].

Zur ersten Einschätzung der Verhältnisse der Oberflächenspannungen von Substraten wurden unterschiedliche Flüssigkeiten auf mehrere Substrate aufgetropft und der Kontaktwinkel gemessen. Der Schwerpunkt dieser Voruntersuchungen lag auf der Erstellung einer Reihe der Kontaktwinkel für Wasser und ein mY-Sol auf Metallen, schon mit mY-Sol beschichteten Metallen und Glas. Neben der Messung bei Raumtemperatur wurden auch zuvor bei 250°C ausgeheizte und auf 80°C abgekühlte Metalle untersucht. Diese wurden bei 80°C von der Heizplatte genommen, der Kontaktwinkel gemessen, der Tropfen abgespült und, wenn eine weitere Messung erforderlich war, die Substrate erneut aufgeheizt.

Zur genaueren Analyse wurden die Kontaktwinkel von fünf verschiedenen Flüssigkeiten mit bekannten polaren und dispersen Anteilen (siehe Tabelle 3) auf polierten blanken und bereits beschichteten Substraten untersucht. Dabei wurde wie unter Abschnitt 3.2.4 beschrieben vorgegangen.

Tabelle 3: Verwendete Testflüssigkeiten und ihre Oberflächenspannung (OFS) nach [Kop08] und [Str87]

Testflüssigkeit	Abkürzung	Polarer Anteil in mN/m	Disperser Anteil in mN/m	OFS in mN/m
Wasser	H ₂ O	52,2	19,9	72,1
Benzylalkohol	BA	8,7	30,3	39
Diiodmethan	DIM	0	50,8	50,8
Glycerol	Gly	37	26,4	63,4
Bromnaphthalen	BrNaph	0	44,6	44,6

Zur Untersuchung der Auswirkung des OH- bzw. Wassergehaltes von schon aufgebrachten Schichten auf die weitere Beschichtbarkeit wurden diese mit dem unter 3.3.3 genannten IR-Spektrometer mit angeschlossenen Mikroskop mit ATR-Objektiv untersucht.

3.4.3 Spin-Coating

Bei Beschichtungen über den Spin-Coating-Prozess wurden 150 µL oder 180 µL aus definierter Höhe auf ein rotierendes Substrat aufgetropft und dann bei bis zu 4000 Umdrehungen pro Minute überschüssiges Sol wieder abgeschleudert. Anschließend wurde jede Schicht bei 350°C auf einer Heizplatte getempert.

Die Auswirkung einer Änderung der Verdunstungsrate wurde überprüft mit der Beschichtung von zweimal drei 1.4301-Stahl - Substraten mit mY + 1%PVA bei 3500 U/min. Bei einer Reihe wurde die Kammer immer wieder getrocknet, bei der zweiten der Boden mit Wasser bedeckt. Die abgeschiedene Masse nach Trocknung der Substrate für 1 Stunde bei 80°C ergab 0,00071g zu 0,00048g zu Gunsten der trockneren Atmosphäre. Daher wurden weitere Beschichtungen nur im nach jeder Nutzung wieder getrockneten Spin-Coater vorgenommen.

3.4.4 Dip-Coating

Zum Dippen wurde ein KSVDCX2 Dip-Coater (KSV Instruments) verwendet. Die Ziehgeschwindigkeiten wurden zwischen 0,5 und 10 mm/min variiert.

Das Trocknen der Schichten erfolgte für 5 Minuten bei 120°C in einem Klimaschrank bei Raumluft.

3.4.5 Wärmebehandlungen

Die Umwandlung in die gewünschte Aluminiumoxidphase und Haftverbindung zum Substrat von Beschichtungen aus Böhmit erfolgte bei 500 °C, 800 °C oder 1100 °C an Luft. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Proben mit 10 K/min erwärmt und für 0,5 h bei der angegebenen Temperatur gehalten.

3.5 Schichteigenschaften

3.5.1 Dicke

Eine erste Abschätzung des Beschichtungserfolgs lieferte die Messung der abgeschiedenen Masse mittels einer Waage (Kern 770, Sartorius, Deutschland) mit einer Messunsicherheit von 0,01mg.

Mit der ermittelten Masse vor und nach der Beschichtung m_{vor} und m_{nach} konnte anschließend zusammen mit einer angenommenen Dichte $\rho = 3,65 \text{ g/cm}^3$ und der beschichteten Fläche A eine Dicke h berechnet werden.

$$h = \frac{m_{\text{vor}} - m_{\text{nach}}}{A \cdot \rho} \quad (8)$$

Zusätzlich wurde mittels UV-vis-Spektroskopie (Gerät siehe Abschnitt 3.2.5) in Reflexion auf die Dicken geschlossen. Als Referenz diente ein Al-Spiegel.

Zeigt das Spektrum der Probe ein Interferenzmuster, so lassen sich die zu den Minima und Maxima gehörenden Wellenlängen zur Schichtdickenbestimmung nutzen. Voraussetzung ist jedoch, dass der Brechungsindex der zu untersuchenden Schicht bekannt und im ausgewerteten Wellenlängenbereich konstant ist. Einen verwertbaren Brechungsindex n bei der Wellenlänge $\lambda = 500 \text{ nm}$ lieferte die Ellipsometrie (siehe unten) mit $n_{500} = 1,4 - 1,5$.

Da das verwendete Spektrometer kleine Reflexionswinkel ($\psi = 5^\circ$) misst, lässt sich zur Dickenbestimmung eine wie von Khanna et al. [Kha06] beschriebene, genäherte Formel verwenden:

$$h = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2 n (\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (9)$$

λ_1 und λ_2 = Wellenlängen der berücksichtigten Minima/Maxima ($\lambda_2 < \lambda_1$)

In der zum Spektrometer gehörenden Software ist zusätzlich ein Programm zur Berechnung der Schichtdicke enthalten. Damit wurde die Schichtdicke über

$$h = \frac{N_p}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \psi}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right)} \quad (10)$$

berechnet, wobei N_p die Anzahl der Peaks zwischen λ_1 und λ_2 und ψ den Reflexionswinkel darstellt. Dabei wurden nur Peaks zwischen $\lambda = 400 \text{ nm}$ bis $\lambda = 800 \text{ nm}$ in die Auswertung einbezogen.

3.5.2 Ellipsometrie

Zur Ermittlung des in die Auswertung der UV-Vis Spektrometrie einfließenden Brechungsindizes der Schichten wurde ein Ellipsometer M2000ID der Firma J. A. Woollam (BAM-VI.4, H. Krüger) verwendet. Dazu wurden zwei Si-Wafer einmal mit mY-Sol mit 2-Butanol und einmal mY-Sol ohne 2-Butanol beschichtet.

An 13 Messpunkten wurden mit Hilfe eines Reflexionsverfahrens mit polarisiertem Licht die Parameter Dicke, Brechungsindex und Extinktionskoeffizient bestimmt. Der Detektor misst das Amplitudenverhältnis und die Phasenverschiebung zwischen dem parallelen und senkrechten Feldvektor des reflektierten Lichts.

Mit einem Modell für Substrat und Schicht kann anschließend das gesamte Modell durch ein iteratives Verfahren an die gemessenen Werte mit einer minimalen mittleren quadratischen Abweichung (MSE) angepasst werden.

3.5.3 Röntgen-Refraktions-Topographie

Die Röntgen-Refraktions-Topographie ist in der Lage richtungsabhängige Streuphänomene zu detektieren, d.h. sie ermöglicht die Messung der inneren Oberfläche und somit die Detektion von Rissen und Poren (BAM-VIII.5, B. Müller).

Da hier die Messungen in Transmission erfolgten, konnte nicht auf die üblichen Substrate zurückgegriffen werden, da dort die Absorption der Strahlen zu hoch ist. Die Aufbringung erfolgte deshalb auf eine Al-Folie mit zwei unterschiedlichen Oberflächen (Seite 1 hell mit sichtbarer Walzstruktur, Seite 2 matt). Um den Verzug während der Trocknung zu minimieren und das Aufschleuderverfahren nutzen zu können, wurden die Folien um die sonst genutzten Substrate gewickelt. Zwei Proben, einmal die Folienseite mit sichtbarer Walzstruktur und einmal die matte Seite, wurden dreimal durch Aufschleudern beschichtet und abschließend bei 500 °C getempert. Durch die Temperung verzog sich die Trägerfolie, die daraufhin wieder geglättet werden musste. Anschließend wurden die Proben mit Tesafilm auf eine Hostafanfolie geklebt, so dass die Walzstruktur der zuvor glänzenden Probe horizontal und die der matten Probe vertikal verlief. Als Referenz wurden zwei ungetemperte Al-Folienstreifen (Al v und Al h) mitgemessen. Dabei bedeutet v vertikale und h horizontale Orientierung der Walzstruktur der Folie. Die Proben wurden für die Messungen in einem Rahmen fixiert (siehe Abbildung 12). Der Rahmen wird durch zwei senkrecht aufeinander montierte Manipulatoren in horizontaler und vertikaler Richtung senkrecht zur Strahlachse bewegt.

Als Photonenstrahlenquelle diente eine 8 keV $\text{Cu}_{K\alpha}$ –Röhre mit fokussierendem Quarz-Monochromator. Über einen Guinier-Aufbau wurde über 2-Kanaltechnik in Absorption und Refraktion detektiert. Der Strahlquerschnitt am Ort der Probe betrug horizontal 360 μm und vertikal 500 μm . Die Proben wurden in X-Richtung mit einer Schrittweite von 0,5 mm (entspricht 123 Schritten) und in Y-Richtung mit einer Schrittweite von 1 mm (8 Schritte) durch den Röntgenstrahl gescannt. Die Integrationszeit pro Messwert betrug 3 Sekunden.



Abbildung 12: Anordnung der Al-Folien zur Röntgentopographiemessung, links die unbeschichteten, rechts mit mY-Sol beschichtete Folien; die Orientierung der Walzstruktur ist jeweils um 90° gekippt

3.5.4 Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie (EIS)

Zur Überprüfung der Dichtheit und der Auswirkung korrosiver Medien auf die Schichten erfolgten Messungen mittels Elektrochemischer Impedanz-Spektroskopie in 3,5% NaCl-Lösung für bis zu 244 Stunden (C. Zietelmann, BAM-VI.1) mittels der klassischen Dreielektrodenanordnung (Referenzelektrode Ag/AgCl (199 mV zu SHE); Gegenelektrode aus Pt; als Arbeitselektrode das Substrat oder das beschichtete Metall mit der exponierten Fläche $A = 1 \text{ cm}^2$). Ausgeführt wurden die Messungen mit dem Impedanz-Analysator Solartron SI 1260 verbunden mit einem Potentiostaten Solartron SI 1287. Die angelegte Spannungsamplitude betrug 10 mV bei einer Frequenz zwischen 10000 Hz und 0,01 Hz. Das Programm ZPlot 3.0a erfasste die Antwort des Systems. Die Auswertung der Messergebnisse und die Erstellung eines physikalisch sinnvollen Ersatzschaltbildes erfolgte mit der Software ZView 3.0a.

Sieben Proben aus vierfach mit mY-Sol beschichteten 1.4301-Substraten dienten zur Überprüfung der Eignung des Verfahrens. Anschließend erfolgte die Wiederholung der EIS-Messungen nach der Auslagerung bei 500 °C, 550 °C und 600 °C für jeweils 100 h für drei der vorher schon untersuchten Proben und von drei nur bei den drei Temperaturen ausgelagerten Proben. Für Vergleichszwecke wurden ebenfalls immer unbeschichtete Proben mitgemessen.

Die Auswirkung unterschiedlicher Schichtanzahl wurde für Inconel-718 mit zwei, vier und sechs Schichten aus modifiziertem Yoldas-Sol getempert bei 800 °C ebenso mit obiger Anordnung untersucht.

3.5.5 Haftung und mechanische Eigenschaften

Ultraschallwanne

Eine Einschätzung der Schichthaftung erfolgte mit dem Belasten der beschichteten Proben in einer Ultraschallwanne Sonorex Super RK103H bei 500 Watt. Anschließend wurde mittels Waage und Lichtmikroskop der Abtrag nach bestimmten Zeiten beurteilt.

Vickersindentation

Weiterhin kann die Schichthaftung mit Hilfe von Vickerseindrücken charakterisiert werden. Dazu wurden 1.4301 Stahl-Rundproben mit einem Gemisch aus Böhmit-Sol und Korund-Suspension (BSKS) beschichtet und anschließend bei 500 °C, 800 °C und 1100 °C an Luft getempert. In die so erhaltenen Proben wurden zusammen mit einem unbeschichteten Stahl mit einem Kleinlasthärteprüfer Vickers-Härteeindrücke von HV 0,2 bis 1,0 eingebracht (BAM-V.2, Glaubitz). Etwaige Schichtabplatzungen bzw. -aufwölbungen wurden mittels

Lichtmikroskop und ESEM (BAM-IV.2, I. Feldmann) dokumentiert und ermöglichten eine Beurteilung der Haftung der Schichten.

Nanoindentation

Fünf Proben (aufgelistet in Tabelle 4) wurden mit dem Nano-Indenter XP der Firma MTS Nano Instruments belastet, wobei die CSM-Option verwendet wurde (= continuous stiffness measurement, Frequenz 45 Hz) (BAM-VI.4, H. Hattermann,). Die benutzte Diamantspitze wies eine Berkovich-Geometrie auf. Auf den Proben wurden je 5 x 6 Messungen mit einem Abstand auf der Probenoberfläche von jeweils 100 µm durchgeführt. Die maximale Eindringtiefe des Indenters betrug 2000 nm.

Tabelle 4: Übersicht über die per Nanoidentation geprüften Substrate mit Beschichtungssol und erfolgter Temperung

Substrat	Beschichtungssol	Temperung bei ... °C
Inconel-718	mY	800
1.4922	mY	500
1.4301	Ethanolischer Böhmit	500
SC16	mY	800
SC16	mY	1100

Für die Bestimmung des E-Moduls E_{IT} und der Härte H_{IT} der Aluminiumoxidschichten wurde über die verschiedenen Messungen bei einer Eindringtiefe von 25 nm gemittelt, um Oberflächeneffekte und insbesondere den Einfluss des Substrates zu minimieren. Bei der Auswertung wurde eine Poissonzahl von 0,2 angenommen.

Scratchtest

An den fünf nanoindentierten Proben wurden Scratch-Tests durchgeführt (BAM-VI.4 O. Netzband/M. Lagleder). Dabei wurden je drei Spuren mit steigender Last von 2N bis 100N mit einem Rockwell Diamant-Indenter mit einer Spitze mit 200 µm Radius eingekratzt. Die Belastung wurde mit 95 N/min gesteigert und der Indenter mit 5 mm/min über die Probe bewegt. Dieser Scratchtest erfolgte damit in Anlehnung an die DIN V ENV 1071. Da das Verfahren nur für klassische Hartstoffschichten genormt ist, sind die erhaltenen Werte nur Richtwerte und lediglich vergleichend zu betrachten.

3.5.6 Laserthermoschock

Die Temperaturschockfestigkeit von beschichteten Proben wurde mittels Thermoschock durch Laser untersucht (BAM-V.2, R. Pulz). Die Laserthermoschockanlage besteht aus einer Probenkammer, in der sich unterschiedliche Umgebungsbedingungen (Vakuum, verschiedene Gase) einstellen lassen. Die Probenerwärmung erfolgt mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) mit einem Strahldurchmesser von 1 mm und einer regelbaren Ausgangsleistung von 10 W bis 1000 W. Der Laserspot kann innerhalb einer 24 mm x 24 mm großen Fläche gerastert werden. Die Temperaturverteilung auf den untersuchten Proben wird mit einer InSb Focal Plane Array (FPA) IR-Kamera mit einer Vollbildwiederholrate von 100 Hz erfasst.

In dieser Arbeit rasterte der Laserstrahl die Probe spiralförmig mit einem Bahnabstand von 0,5 mm und einem Spiraldurchmesser von 16 mm ab. Dadurch koppelte im µs-Bereich ein hoher Wärmeinhalt in die Probe ein. Gleichzeitig wurde mittels Infrarotkamera die abgegebene Wärmestrahlung gemessen. Unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit in Rauheit und Farbe bedeutet bei gleicher Temperatur unterschiedliche Strahlungsintensitäten. So wurde zur Kalibrierung jedes Mal, wenn eine Probe eine andere Oberfläche und/oder Masse aufwies, vor der eigentlichen Messung mittels Heizplatte und einem an der zu

prüfenden Probe angebrachtem Thermoelement eine Kalibrierkurve für die Wärmekamera aufgenommen.

Aufgrund der Einkopplungsproblematik, unterschiedlichen Reflexionen und differierenden Probenmassen war an der Schichtoberfläche bei gleicher aufgestrahlter Laserleistung an verschieden beschichteten Proben eine unterschiedlich hohe Temperatur zu beobachten. Dadurch konnten nur Proben aus einer Serie direkt miteinander verglichen werden, ohne die Wärmebildkamera neu kalibrieren zu müssen.

Die ersten Voruntersuchungen erfolgten an SC16-Substraten mit unterschiedlichen Beschichtungen (siehe Tabelle 5): (i) vierfach mit mY-Sol (MD3) beschichtet, (ii) zwei Schichten aus Korund enthaltendem, ethanolischem Böhmitisol mit abschließender Deckschicht aus wässrigem Böhmitisol (RS12) und (iii) wie (ii) aber ohne Deckschicht (RS9). Alle drei Proben wurden vor der Thermoschockbelastung 0,5 h bei 500 °C und 2 h bei 800 °C gehalten.

Tabelle 5: Probenbezeichnung der Laserthermoschockvoruntersuchungen mit gewählter Laserleistung in W und daraus resultierende gemessene Höchsttemperatur

Proben	Schichtvariante	Laserleistung	Gemessene Höchsttemperatur
MD3	Vierfach mY	650 W	n.b.
RS9	Korund enthaltende Schichten mit Deckschicht	650 W	n.b.
RS12	Korund enthaltende Schichten	250 W /500 W /750 W	755 °C/1060 °C/1370 °C

Die Proben RS I bis RS VII bestanden ebenfalls aus SC16-Substraten alle mit zwei Schichten aus Korund enthaltendem, ethanolischem Böhmitisol und abschließender Temperung bei 800°C für 0,5 h. Probe RS VII wurde anschließend nochmals 0,5 h bei 1100 °C getempert. Tabelle 6 zeigt die zu den Proben jeweils gewählten Laserleistungen und die daraus resultierenden, gemessenen Temperaturen in der Mitte und der Peripherie des mit dem Laser abgefahrenen Bereichs der Probe.

Tabelle 6: Probenbezeichnung der Laserthermoschockvoruntersuchungen mit gewählter Laserleistung in W und daraus resultierenden, gemessenen Temperaturen in der Mitte und der Peripherie des mit dem Laser abgefahrenen Bereichs der Probe.

Nr.:	Leistung	T Mitte	T Peripherie	Bemerkung
RS I	300 W	ca.1065 °C		abgebrochen
RS I	300 W	ca. 1060 °C		abgebrochen
RS I	300 W	ca. 1062 °C		abgebrochen
RS II	300 W	ca. 1020 °C	ca.760 °C	
RS III	500 W	ca. 1340 °C	ca.1140 °C	
RS IV	500 W	ca. 1340 °C	ca.1140 °C	
RS IV	500 W	ca. 1340 °C	ca.1160 °C	
RS IV	500 W	ca. 1340 °C	ca.1140 °C	
RS IV	500 W	ca. 1340 °C	ca.1150 °C	
RS IV	500 W	ca. 1340 °C	ca.1150 °C	
RS VII	500 W	> 1340 °C	ca. 1320 °C	T ungenau

Weitere Untersuchungen erfolgten an identischen Proben mit vierfach mY-Schichten auf Inconel-718-Substraten und Temperung bei 800°C, hier mit TSX bezeichnet (X=Probennummer) (Aufgelistet in Tabelle 7).

Anfängliche Versuche ergaben eine erhöhte Schädigung der Proben in ihrer Mitte durch die Überlagerung des Laserstrahls. Daher wurde in späteren Versuchen die eingebrachte Leistung zuerst reduziert und erst ab einer Stelle an der der Strahl immer nur einmal auf die Probe trifft mit der angestrebten Laserleistung gearbeitet. Eine so entstehende Spirale zeigt Abbildung 13.

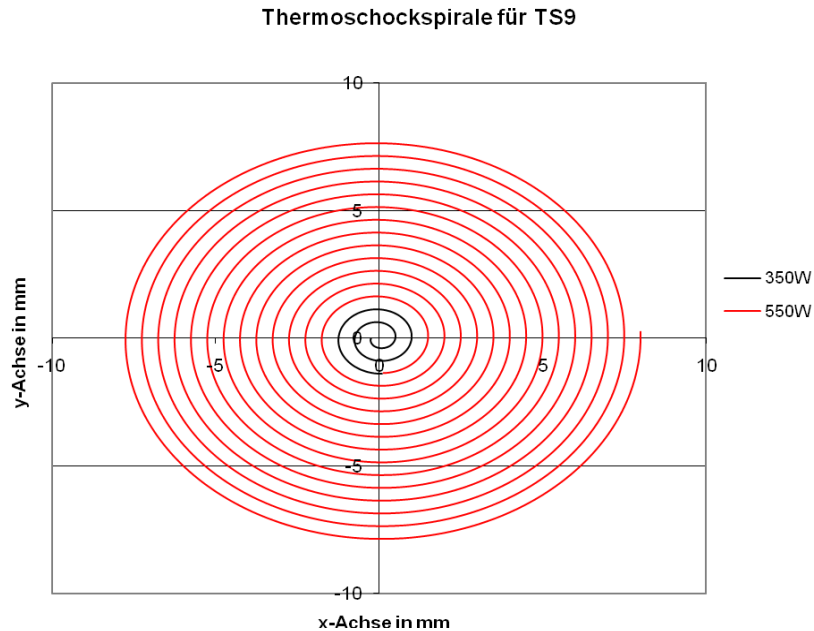


Abbildung 13: Graphische Darstellung des Verlaufs der Laserspirale mit zugehöriger Laserleistung

Ein weiteres Problem ergab sich aus der langsamen Abkühlung der Proben im Probenhalter. Um höhere Zyklenzahlen in einer geringeren Zeit zu erhalten, wurde versucht, die Proben TS4, TS9 und TS10 auf modifizierten Probenträgern zu lagern um eine schnellere Wärmeableitung zu ermöglichen. TS4 wurde zuerst ohne Kühlung, dann auf einem nassen Holzblock aufliegend und anschließend auf einem SiC-Block thermisch geschockt. Die Proben TS9 und TS10 wurden mittels einer handelsüblichen Wärmeleitpaste auf einen Kühler-Metallblock geklebt. Zur Überprüfung des Wärmeabflusses wurde bei TS9 die am Thermoelement angezeigte Temperatur direkt nach und direkt vor dem Thermoschock gemessen. Diese ist natürlich geringer als am direkten Laserpunkt, allerdings ist bei diesen Proben auch eine viel stärkere Ableitung der Wärme zu sehen, als bei vorherigen Versuchen.

Tabelle 7: Probenbezeichnung der Laserthermoschockuntersuchungen mit gefahrener Laserleistung in W und daraus resultierender gemessener Höchsttemperatur

Proben	Laserleistung	Gemessene Höchsttemperatur
TS2	3 x 650 W	n.b.
TS3	250 W / 500 W / 750 W	340 °C / 820 °C / 950 °C
TS4	650 W / 38 x 550 W	1000 °C / 914 °C / 920 °C
TS9	100 x 350 W – 550 W	400 °C
TS10	100 x 500 W – 700 W	400 °C

Die Untersuchung der Proben erfolgte mit Licht- und Elektronenmikroskop, sowie in der Ultraschallwanne zur Beurteilung einer möglichen Schwächung der Beschichtung.

Vergleichend wurde eine Probe in einem selbstgebauten Ofen thermozykliert. Die untersuchten Proben (vierfach beschichtete Inconel-718-Substrat und eine unbeschichtete

Inconel-718-Probe) wurden auf einer Korundschale liegend in einen auf 800 °C geheizten Röhrenofen gefahren und nach 15 Minuten für weitere 15 Minuten wieder an Luft abgekühlt.

3.5.7 Oxidationsschutz

Die Oxidationsbeständigkeit von beschichteten Proben bei Normalatmosphäre wurde in einem Ofen Nabertherm furnace model L15/12 mit B170 controller getestet.

Für die Testung in Gasströmen (Normalatmosphäre, H₂O/CO₂, oder H₂O/CO₂/O₂-haltige Atmosphäre) wurde ein Eigenbau verwendet (BAM-V.1, W. Schulz, D. Hünert). Bei Auslagerung in H₂O/CO₂/O₂-haltiger Atmosphäre waren das Mischungsverhältnis 30 mol% / 69 mol% / 1 mol%.

In Tabelle 8 sind die jeweils mit vier Schichten mY2B-Sol beschichteten Substrate mit der Auslagerungsatmosphäre, -temperatur, und -dauer aufgelistet.

Tabelle 8: Übersicht über die Auslagerungsversuche von mit mY beschichteten Substraten

Substrat	Atmosphäre	Auslagerungsdauer in h	Temperatur in °C
Inconel-718	30 H ₂ O / 70 CO ₂ (mol%)	800	800
1.4301	Luft	100 0,5	600 800
1.4922	Luft Argon 30 H ₂ O/ 68 CO ₂ / 2 O ₂ (mol%)	120 / 100 / 500 169 1000	500 / 600 / 650 650 600
Inconel-617	Luft	100	1200
TiAl	Luft	100	900

3.6 Abbildende Verfahren

Die folgenden Absätze beschreiben die in dieser Arbeit mikroskopischen Verfahren sowie die Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden in einem Gemini 1530VP (Fa. Leo) Rasterelektronenmikroskop mit 10 kV Beschleunigungsspannung gemacht (BAM-V.1, R. Saliwan-Neumann). Das REM ist mit Rückstreuelektronen-, Sekundärelektronen-, und einem EDX-Detektor zur Elementanalyse ausgestattet. Zur Sichtbarmachung der Kornstruktur von Inconel-718 wurde eine Adler-Ätzung verwendet. Das mehrere Minuten bei Raumtemperatur einwirkende Ätzmittel setzt sich aus 100 ml H₂O, 200 ml HCl, 60 g FeCl₃·6H₂O und 12g (NH₄)₂[CuCl₄] · 2H₂O zusammen.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Um Proben per Transmissionselektronenmikroskopie zu untersuchen, wurden diese per fokussiertem Ionenstrahl (FIB) in einer StrataTM 200 xP TMP workstation (Fa. FEI) aus den Körpern heraus präpariert (BAM-V.1, H. Roock). Vor der FIB-Präparation wurden die Proben mit Platin und Gold beschichtet, anschließend mit einem Ga⁺-Ionenstrahl Elektronentransparente Querschnitte erstellt und diese per "lift-out" Methode auf einem mit Kohlenstoff beschichteten Kupfernetz platziert.

Die TEM-Untersuchungen erfolgten an dem Modell JEM-2200FS (Fa. JEOL) mit 200 kV Beschleunigungsspannung (BAM-V.1, I. Dörfel). Zur Charakterisierung der Mikrostruktur und der Elementanteile bis in nm-Dimensionen, wurden Hellfeld-Abbildungen, zusammen

mit Elektronenbeugung sowie energiedispersiver Röntgenspektroskopie benutzt. Element mappings wurden im Raster-TEM (STEM)-Modus gewonnen.

Rasterelektronenmikroskopie mittels Environmental Scanning Electron-Mikroskopie (ESEM)

Ein weiterer Teil der elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde mit einem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM XL 30, FEI) im BSE (backscattering electrons, Rückstreuelektronen)- und GSE (gaseous secondary electrons)-Modus erzielt (BAM-IV.2, I. Feldmann, M. Sabel). Die chemische Zusammensetzung wurde mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDS) bestimmt. Der Unterschied zum klassischen REM besteht in der Vermeidung von Artefakten bei feuchten Proben oder Proben mit wasserhaltigen Phasenzusammensetzungen verursacht durch die erforderliche Druckabsenkung im Mikroskop. Der Niedervakuum-Modus erleichtert die Handhabung, kann aber zu geringeren Auflösungen und einer möglichen Aufladung der Proben führen.

Im BSE-Modus werden Rückstreuelektronen analysiert. Diese kommen aus einem „tieferen“ Probenbereich und der Bildkontrast hat seine Ursache in der Masse der streuenden Atome. Je größer die Massezahl so mehr Rückstreuelektronen werden erzeugt und umso heller erscheint der entsprechende Bereich.

Im GSE-Mode werden Sekundärelektronen ausgewertet. Diese entstehen in einem Bereich, der weniger tief in der Probe liegt als der mittels der rückgestreuten Elektronen erfasste. Der Kontrast ist hier allein durch die Topographie der Probe bedingt. Dem Detektor zugewandte Flächen erscheinen hell, abgewandte dunkel; es ist aus der Helligkeit aber keine Information darüber ableitbar, ob die jeweiligen Flächen höher oder tiefer als die sie umgebenden Bereiche liegen.

Lichtmikroskopie

Für lichtmikroskopische Aufnahmen wurde das Lichtmikroskop Jenapol der Firma Zeiss benutzt. Die Verarbeitung der gewonnen Bilder erfolgte mittels der Software a4i Docu (Fa. aquinto AG, Berlin).

4. Ergebnisse

4.1 Sole

4.1.1 2-Butanol-Gehalt

Wurden die unter 3.1.1 beschriebenen Sole nach dem Abpipettieren, also noch im mit 2-Butanol gesättigten Zustand, gemessen, so enthielten diese 116 mg/g 2-Butanol, was 11,6 m% entspricht. Die Messung des 2-Butanol-Gehalts nach dem zusätzlichen Aufheizenschritt ergab eine Restkonzentration von 0,05 mg 2-Butanol pro Gramm Sol (0,005 m%).

4.1.2 Teilchengröße

Aus den Mittelwerten von jeweils mindestens drei Messungen (wobei einer Messung 10 Durchgänge zu Grunde liegen) ergaben sich die in Tabelle A1 aufgeführten mittleren Teilchendurchmesser Z_{AVE} mit einer maximalen Standardabweichung von ± 2 nm. Da eine bimodale Verteilung angezeigt wurde (Polydispersität $\approx 0,5$) und große Teilchen einen höheren Anteil zur Streuung beitragen, kann hier auch von Höchstwerten gesprochen werden. Bis zu 600 Tage alte Sole wiesen einen Teilchendurchmesser von $Z_{AVE} < 70$ nm auf. Mit steigendem Alter bzw. Zugaben von PVP lagen die Werte darüber.

Abbildung 14 zeigt die Intensitätsverteilung in % als Funktion der Teilchengröße Z_{AVE} in nm für Messungen an einem Sol unter Verwendung von zwei verschiedenen zur Verdünnung verwendeten Flüssigkeiten mit unterschiedlichen pH-Werten. Die detektierten Werte unterscheiden sich hauptsächlich in der Lage des hinteren Maximums, das durch die höhere Streuung der größeren Teilchen jeweils überhöht dargestellt wird. Das wirkt sich im Z_{AVE} in Tabelle A1 aber nur bedingt aus. Die Aussage der Dispergierung der Solbestandteile als kleine Teilchen unter 100 nm bleibt bestehen.

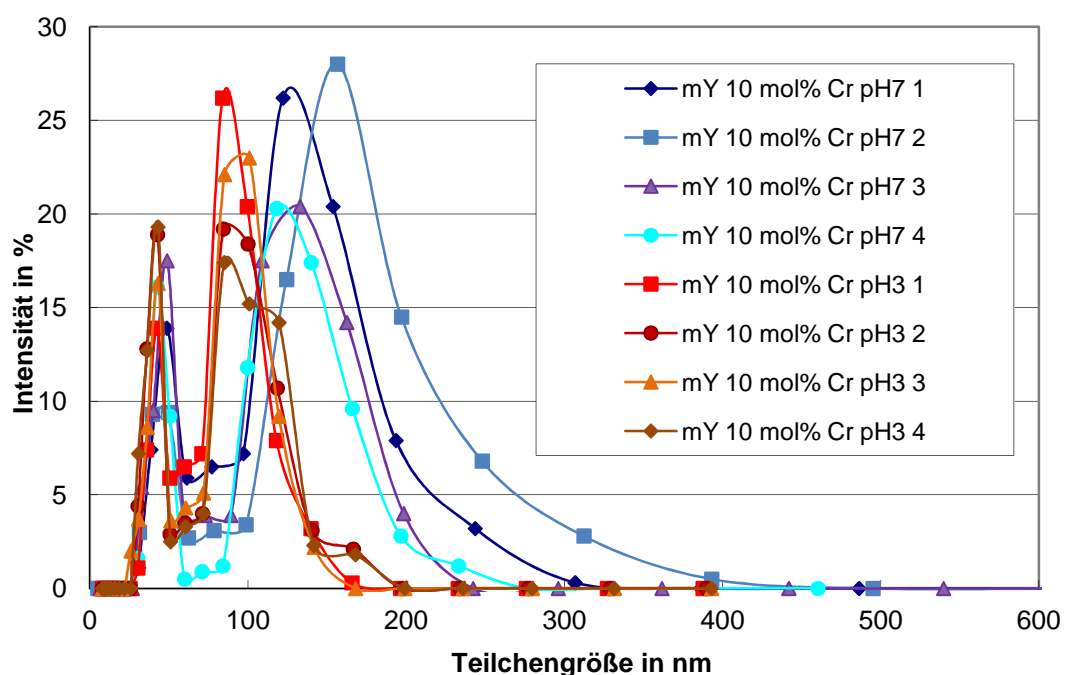


Abbildung 14: Intensitätsverteilung der Teilchengröße beeinflusst durch unterschiedliche pH-Werte der zur Verdünnung verwendeten Flüssigkeiten

In Abbildung 15 ist ein Teil der Ergebnisse für den mittleren Teilchendurchmesser Z_{AVE} aus Tabelle A1 über dem Alter der Sole aufgetragen. Ersichtlich wird hieraus nur ein geringes Teilchenwachstum in den Solen über Wochen hinweg, das durch Erwärmen der Sole wieder rückgängig gemacht werden kann. Ebenso zeigt sich eine Erhöhung von Z_{AVE} durch Zugabe von PVP.

Bei der Dotierung der Sole mit 1 mol% oder 2 mol% Fe ergaben sich mittels Photonenkorrelationsspektroskopie keine signifikanten Auswirkungen auf die Teilchendurchmesser.

In den Proben mit 1 mol% Fe bildete sich mit der Zeit ein brauner Niederschlag, der bei dem Sol mit 2 mol% Fe nicht erkennbar war.

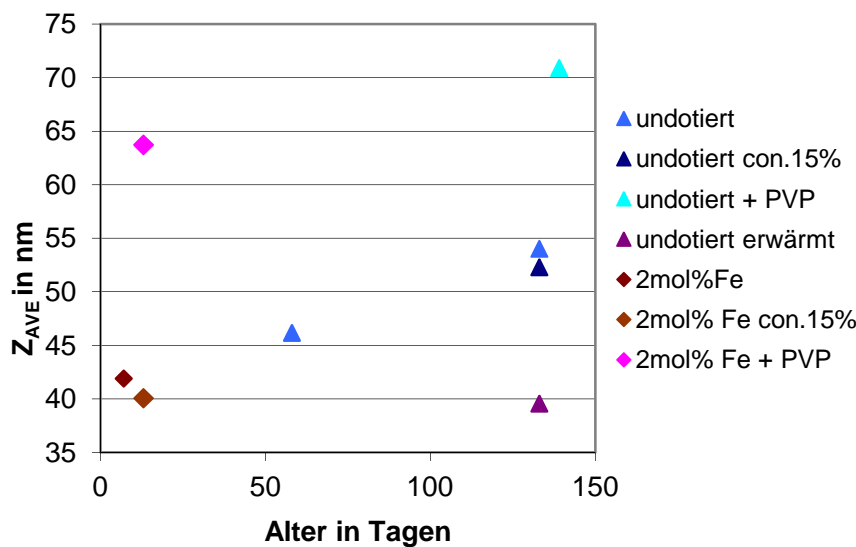


Abbildung 15: Auftragung des Teilchendurchmessers Z_{AVE} als Funktion des Alters der mY-Sole

Abbildung 16 zeigt Z_{AVE} als Funktion des Cr-Gehaltes. Die einzelnen Werte haben als Beschriftung das Probenalter in Tagen. Insgesamt bleibt auch hier der Teilchendurchmesser kleiner als 100 nm, die Sole sind auch mit Cr-Dotierung über fast ein Jahr stabil.

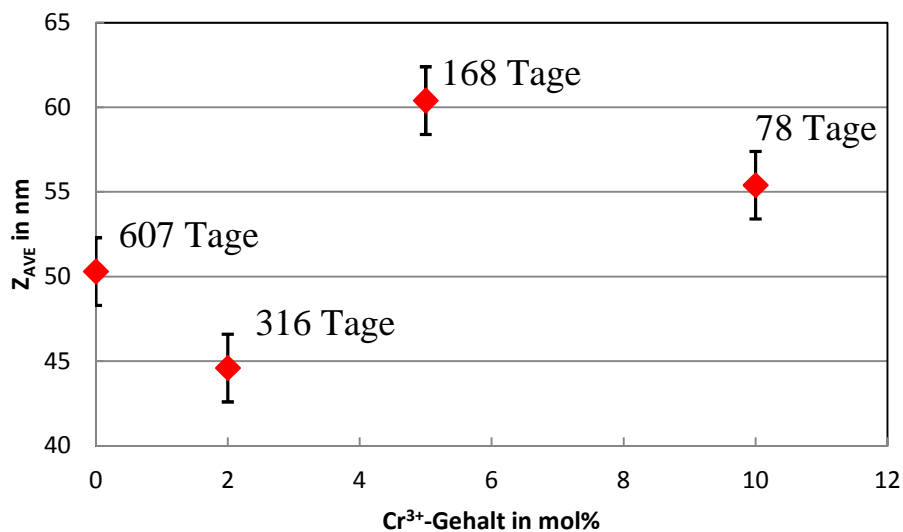


Abbildung 16: Auftragung des Teilchendurchmessers Z_{AVE} als Funktion des Cr-Gehaltes in mol%

4.1.3 Viskosität

Durch die generell geringe Viskosität der modifizierten Yoldas-Sole ohne organische Zusätze kommt es zu starken Schwankungen der Messwerte im Bereich niedriger Scherraten bis zu $\sim 80 \text{ s}^{-1}$. Lässt man diesen fehlerbehafteten Bereich außer Acht, ergeben sich Viskositätsverläufe wie in Abbildung 17. Wie schon in [Dre07b] beobachtet, zeigen die Sole newtonsches Verhalten. Bei Erhöhung der Viskosität, z.B. durch Zugabe von PVP, tritt Scherviskosität auf.

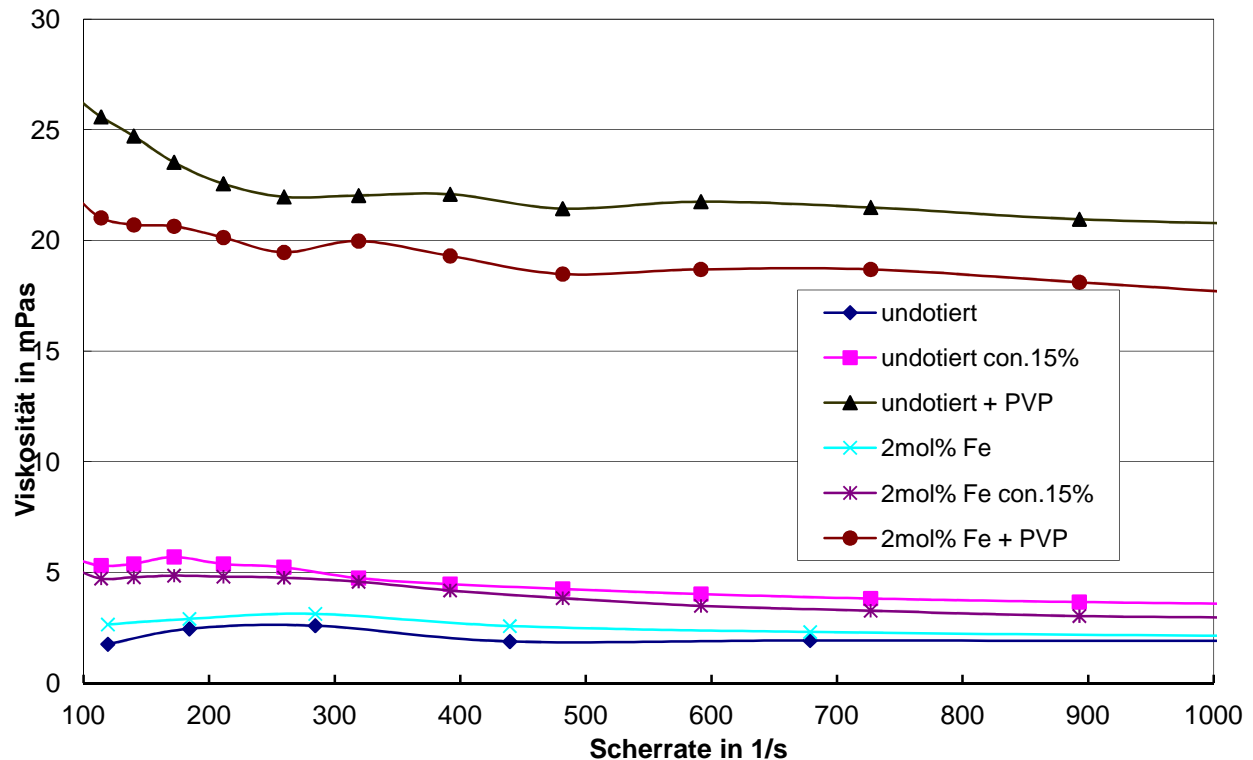


Abbildung 17: Viskosität in mPas als Funktion der Scherrate in $1/\text{s}$

Wird als Vergleichswert die Viskosität bei $\sim 120 \text{ s}^{-1}$ verwendet, ergibt sich kein Einfluss von Zudosierungen von Cr oder Fe und Alterung bei Solen ohne Additive. Eine höhere Konzentration des Feststoffgehalts wirkt sich wie in [Dre07b] berichtet in einer leichten Erhöhung der Viskosität aus (Tabelle 9). Während der Aufbringung der Schichten treten aber keine größeren Scherungen auf, so dass dieser Vergleichswert als Kompromiss zwischen tragbarer Messunsicherheit und Applikationsnähe gewählt wurde.

Tabelle 9: Gemessene Viskositäten bei einer Scherrate von 120 1/s

Sole	Viskosität @~120 s ⁻¹ in mPa s
mY	1,76
mY con15%	5,30
mY 2,8m% PVP con8,2%	25,58
mY 2B	2,62
mY 2B alt	2,59
mY 2B con12%	4,27
mY 2B 3m% PVP	28,73
mY 2B 5%Cr	2,82
mY 2B 10%Cr	2,76
mY 2B 2%Fe	2,64
mY 2B 2%Fe con15%	5,30
mY 2B 2%Fe 2,8m% PVP con8,2%	21,02

4.1.4 UV-vis-Spektroskopie

Abbildung 18 zeigt die UV-vis-Spektren von mY-Solen im Wellenlängenbereich von 350 nm bis 800 nm. Im Bereich außerhalb des Küvetteneinflusses (>350 nm) zeigte ein reines mY keinerlei Absorption. Die Spektren der wässrigen Eisennitrat-Lösungen und der entsprechend dotierten Sole weisen die gleichen Banden auf. Die Extinktion steigt erwartungsgemäß mit dem Gehalt an Fe³⁺-Ionen an. Die gemessene Extinktion beruht auf Charge-Transfer-Banden, die ihr Maximum im UV-Bereich haben (siehe z.B. [Ste08] und [Lop02]) und deren Ausläufer bis in den sichtbaren Spektralbereich hineinreichen. Diese Banden sind die Ursache der gelb-braunen Farbe der Fe-dotierten Sole, die bei höherer Konzentration durch auftretende Dimere und Oligomere ins Rot-braune umschlägt. Die auftretende Schulter bei $\lambda \approx 470$ nm erklären Lopes et al. mit einem Liganden-Metall-Übergang im Fe₂(OH)₂(H₂O)₈⁴⁺-Molekül [Lop02]. Der Unterschied in dem Spektrum mit PVP gegenüber dem der beiden Fe-Sole ohne PVP stammt von dem insgesamt niedrigeren Feststoffgehalt des PVP-Sols (damit auch eine geringere Fe³⁺-Konzentration), da das PVP als Lösung zugegeben wurde. Der geringe Unterschied der beiden mY-Sole mit 1 mol% Fe ist möglicherweise in nicht messbaren Unterschieden bei der Fe³⁺-Zugabe während der Synthese zu begründen.

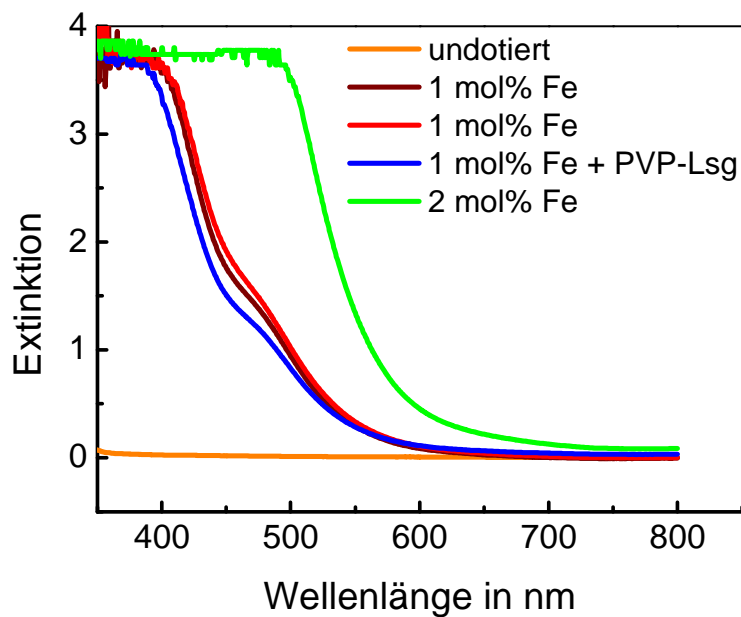


Abbildung 18: UV-vis-Spektren von Solen mit verschiedenen Fe-Gehalten

Abbildung 19 zeigt die per UV-vis Spektrometrie erhaltenen Extinktionen zwischen 300 nm und 800 nm Wellenlänge von Wasser, mY-Sol, wässriger Chromnitratlösung, und mY-Sol mit 1 mol% bis 10 mol% Cr-Dotierung zu zwei unterschiedlichen Messtagen. Wasser und mY-Sol zeigten oberhalb von 350 nm keinerlei Extinktion.

Die in Abbildung 19 gezeigten Spektren der Cr-dotierten Sole zeigen den Anstieg der Extinktion bei Wellenlängen um 397 nm und 571 nm bei der Zugabe von 1 mol% bis zu 10 mol% Cr zu den Solen (siehe auch Abbildung A1). Damit bleibt die Charakteristik für Cr^{3+} -Verbindungen erhalten wie schon von Thompson und Connick beschrieben [Tho81].

Die Messung der gealterten Cr-Sole zeigte eine leicht erhöhte Extinktion gegenüber der ersten Messung dieser Sole, die Lage der Maxima blieben aber bestehen. Im Vergleich zwischen Sol und Lösung liegen die Cr-Peaks des Sols bei niedrigeren Wellenlängen als die der Lösung von Cr-Nitrat in Wasser. Zusätzlich nahm in der Cr-Lösung der Peak bei 576 nm im Vergleich zu dem bei 408 nm bei Verminderung des Cr-Gehaltes stärker ab, als bei dem vergleichbaren Cr-Peak im Sol. Zwischen den beobachteten Peaks war die Extinktion in der Lösung zudem geringer als im dotierten Sol, d.h. die Banden in den Solen waren breiter, als die in den Lösungen.

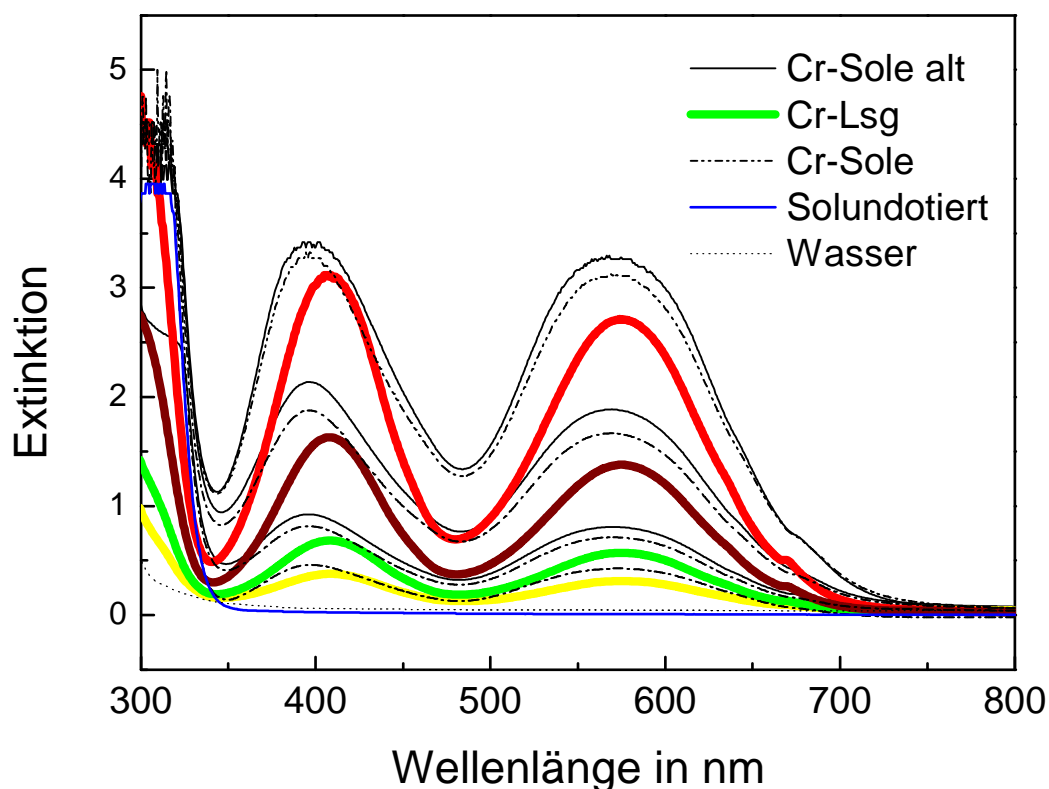


Abbildung 19: UV-vis-Spektren von Chromnitratlösungen und Solen mit verschiedenen Cr-Gehalten. Die Maxima der Sole liegen bei 397 nm und 571 nm, die der Lösungen bei 408 nm und 576 nm.

4.1.5 NMR-Spektroskopie

Die ^{27}Al NMR- Spektren von vier Proben sind in Abbildung 20 dargestellt. Hervorzuheben ist der Peak bei 63,0 ppm, der bei den jüngeren Solen (c und d) eine hohe Intensität aufweist und auf das Vorhandensein von Al_{13} -Polykationen hindeutet (siehe auch Abbildung A2). Auch die 1 m% PVA enthaltende Probe zeigte gegenüber dem reinen Sol (a) ein stärkeres Signal bei 63,0 ppm. Die Peaks des Al_{13} -Polykations gehen zu Lasten des Peaks des freien, 6-fach koordinierten Al^{3+} (Resonanz bei 0 ppm). Bei der Betrachtung der Spektren mit optimaler Skalierung für breite Al-Linien wie in Abbildung 20, wird die Detektion von Al_{30} anhand des Peaks bei 69,9 ppm möglich.

Bei der Temperierung der Probe aus mY-Sol zeigte sich eine zunehmende Umwandlung von freiem Al^{3+} in Al_{13} (Abbildung A3). Mit zunehmender Temperatur wurde das Signal bei 69,9 ppm schärfer und intensiver (Al_{30}). Nach der Abkühlung des Sols über Nacht blieb die Menge des gebildeten Al_{13} bestehen, während die Intensität des freien Al^{3+} in etwa zum Wert vor der Erwärmung zurückkehrte.

Abbildung 21 zeigt die ^1H -NMR-Spektren der drei mY-Sole ohne organische Additive. Wenn im Sol vorhanden, waren die 4 gut aufgelösten Signale des 2-Butanols zu erkennen (b), die im Spektrum der eisenhaltigen Probe (c) aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Eisens verbreitert sind.

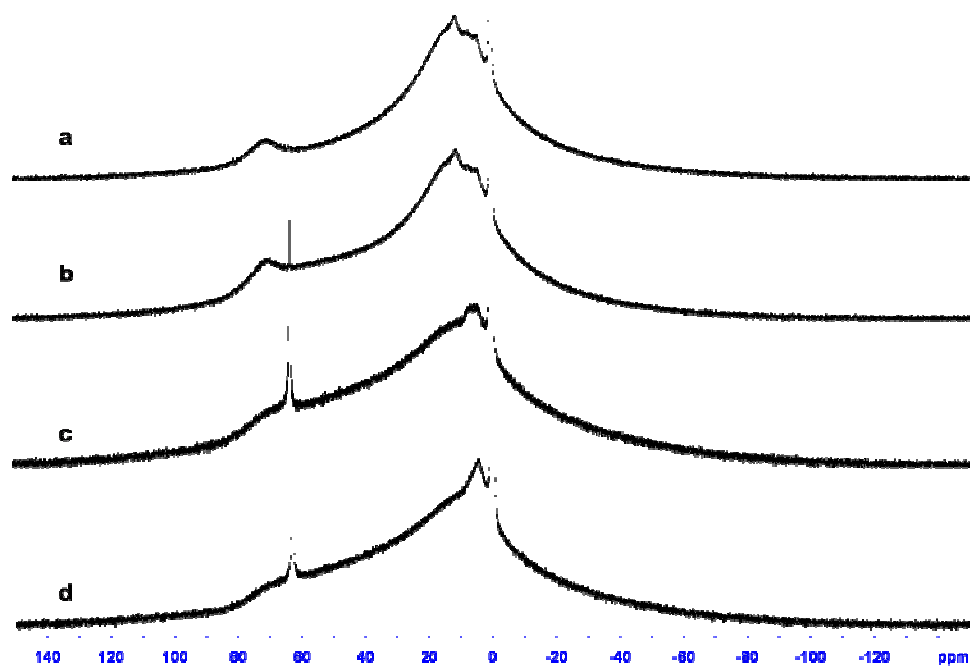


Abbildung 20: ^{27}Al -NMR-Spektren für 4 Alumosolen, optimal skaliert für breite Al-Linien (a) mY; (b) mY + 1 m% PVA; (c) mY2B; (d) mY2B + 1 mol% Fe. Sole (c) und (d) haben ein späteres Synthesdatum als (a) und (b).

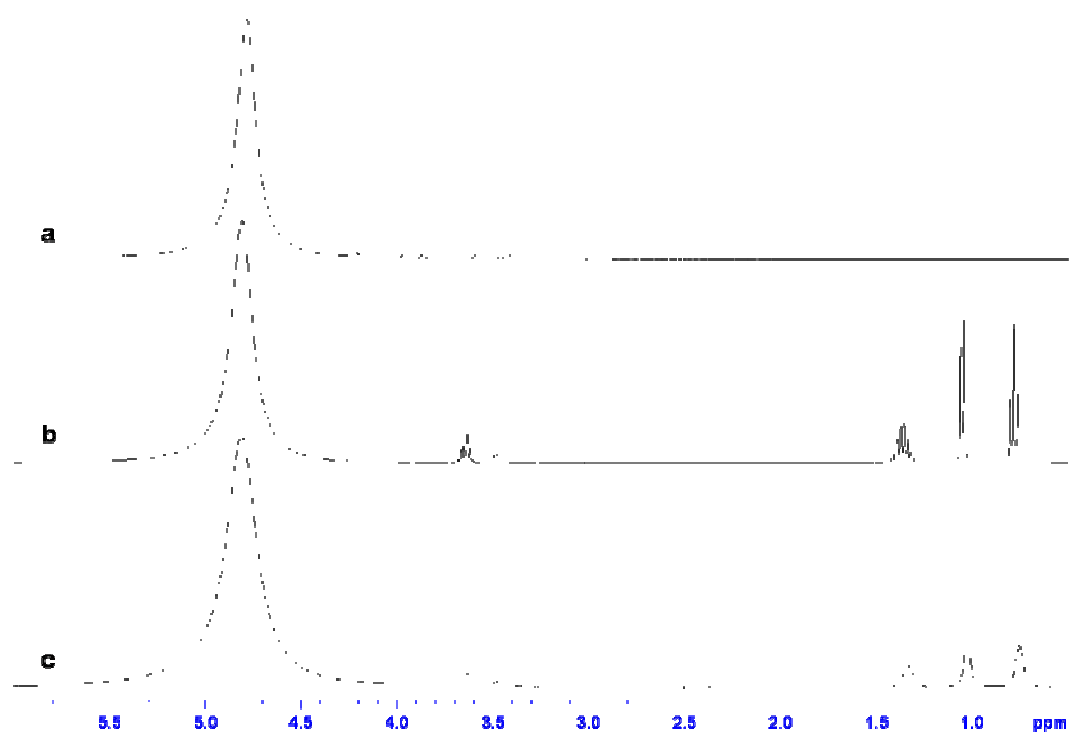


Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektren für 3 Alumosole (a) mY; (b) mY2B; (c) mY2B + 1 mol% Fe

4.1.6 Oberflächenspannung

Die Messung der Oberflächenspannung von Wasser und in Wasser dispergiertem Böhmit mit jeweils steigendem 2-Butanol-Gehalt ergab die in Abbildung 22 graphisch aufgetragenen Werte. Beobachtbar ist ein Absinken der Oberflächenspannung von den für Wasser üblichen ~72 mN/m bis auf ~32 mN/m bei bis zu 10 m% 2-Butanol. Der dispergierte Böhmit hatte auf das Messergebnis keinen Einfluss. Modifizierte Yoldas-Sole mit dem unter 4.1.1 bestimmten 2-Butanol-Gehalt wiesen bei 0,005 m% und 11,6 m% 2-Butanol eine etwas geringere Oberflächenspannungen auf, als der Trend für reines Wasser vermuten ließe.

Die Zugabe von grenzflächenaktiven Stoffen zeigte im Vergleich zur 2-Butanol-Sättigung keine weitere Absenkung der Oberflächenspannung. In Tabelle 10 sind die Oberflächenspannungen der untersuchten Sole in mN/m aufgetragen. Ablesbar ist daraus, dass die Zugabe von PVA zu den mY-Solen die Oberflächenspannung auf ~45 mN/m absenkte, bei mY-Solen mit 2-Butanol ebenso wie die Zugabe von Tween80 keine Auswirkungen mehr hatte. Wurden die Sole in geschlossenen Gefäßen gelagert, blieb der durch das 2-Butanol hervorgerufene niedrige Wert bestehen. Bei der Synthetisierung von Solen mit höherem Feststoffgehalt durch Verdampfen von Lösungsmitteln, musste 2-Butanol zugegeben werden, um wieder eine Oberflächenspannung wie deren Ursprungssole mit 10 m% Al_2O_3 zu erhalten.

Die Messung eines mY-Sols mit dem Al/NO_3 -Verhältnis von 1:1 ergab 40 mN/m, das durch nicht komplett verdampftes 2-Butanol erklärt werden kann. Die Dotierung der mY-Sole mit Fe zeigte ebenso keine Auswirkung auf die Oberflächenspannung wie die Zugabe von PVP zu diesen Solen.

Desweiteren sind in Tabelle 10 die gemessenen Kontaktwinkel der Sole auf PTFE aufgetragen. Zu beachten ist dabei der hohe Grad der Messunsicherheit von $\pm 3^\circ$ der diese Messungen begleitet. Während Sole auf reiner Wasserbasis Winkel um oder über 90° aufweisen, bewirkte vorhandenes 2-Butanol Winkel um 60° .

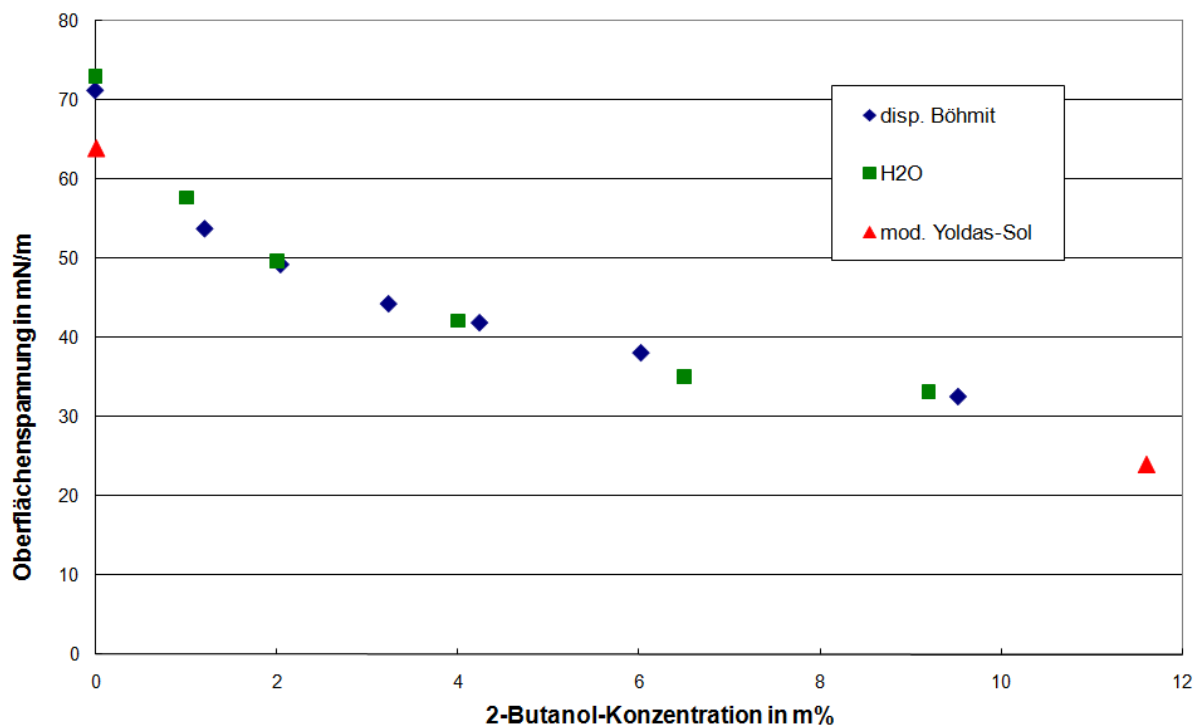


Abbildung 22: Auftragung der Oberflächenspannung als Funktion der 2-Butanolkonzentration in m% von dispergiertem Böhmit, H_2O und mY-Sol.

Tabelle 10: mY-Sole und ggf. deren Additive und Dotierung, ihre Oberflächenspannung in mN/m (Standardabweichung von ± 0.2 mN/m) und ihr Kontaktwinkel mit PTFE in $^{\circ}$ (Standardabweichung von $\pm 3^{\circ}$)

Sol	OFS in mN/m	Kontaktwinkel mit PTFE in $^{\circ}$
mY ohne 2-Butanol	64	107
+ 0.5 m% PVA	47	-
+ 1 m% PVA	45	103
mY mit 2-Butanol	28	-
+ 1 m% PVA	31	55
+ 2 m% PVA	28	-
+ 0.5 m% Tween80	28	60
Für 90 gealtert	28	60
mY (con 16m%) mit 2-Butanol	29	55
mY Al/NO ₃ = 1:1	40	85
mY 1%Fe	65	87
mY 1%Fe 2 m% PVP	64	91

4.2 Xerogele

4.2.1 Herstellung der Xerogele durch Verdampfung des Dispersionsmittels

Da die Überprüfung der Ausbrandcharakteristik mittels DTA nur bei Xerogelen erfolgt, die vorher durch Verdampfung der Dispersionsmittel hergestellt wurden, spielt das 2-Butanol im Ausbrandverhalten keine Rolle mehr. Dies wird besonders dadurch deutlich, dass 2-Butanol eine geringere Verdunstungszahl aufweist als Wasser und folglich im Sandbad zuerst verdampft [Mer11], [Büt06]. Bestätigt wird dies durch Deponieren eines 10 m%igen 2-Butanol – Wasser-Gemisches auf einer Waage. Die Auftragung der Gewichtsabnahme über der Zeit t ergibt im Trocknungsverlauf bei Raumtemperatur zwei unterschiedliche ineinander übergehende Steigungen. Die erste ähnelt dem Trocknungsverlauf des 2-Butanols, die zweite der Verdampfungsgeraden von Wasser (Abbildung 23).

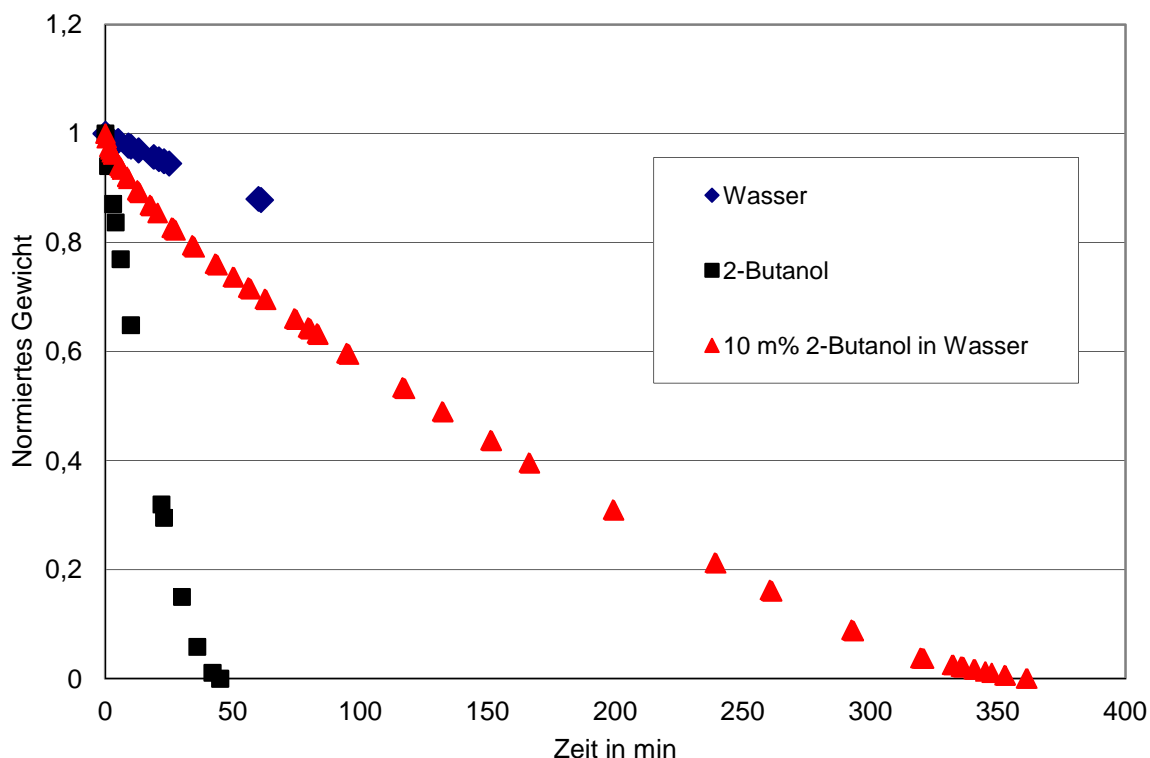


Abbildung 23: Normierter Gewichtsverlauf von bei Raumluft verdampfendem Wasser, 2-Butanol, und eines Gemisches der beiden als Funktion der Zeit in min.

4.2.2 Ausbrand und thermische Zersetzungsprozesse

Organik

Die für typische mY-Xerogele erhaltene DTG-Kurve in Abbildung 24 zeigt, dass in den Xerogelen ab 550 °C keine Masseänderung mehr auftritt, d.h. der Ausbrand aller organischer Zusätze abgeschlossen ist. Per Massenspektroskopie kann anfangs das Verdampfen von physi- und chemisorbiertem Wasser festgestellt werden, später beruht der Masseverlust hauptsächlich auf der Zersetzung des Nitrats. Aus Abbildung 24 ist ebenso ersichtlich, dass der Ausbrandprozess bei gleichbleibender Herstellung stets identisch abläuft, so dass Abweichungen auf Zugaben zu den Solen beruhen.

Bei 500 °C und der dort beginnenden Kristallisation werden nochmals Stickstoffverbindungen freigesetzt [Dre07b].

Bei den organischen Additiven PVP, PVA und Tween 80 liegt die Ausbrandtemperatur oberhalb der Präparationstemperatur der Xerogele, so dass per thermischer Analyse die Auswirkungen der Organik sichtbar werden. Der exotherme Ausbrand führt, im Gegensatz zum Verdampfen der flüchtigen Solbestandteile, das Energie entzieht, in der DTA-Kurve in Abbildung 25 zur Ausbildung von Maxima an Stellen die ansonsten im endothermen Bereich lagen. Auffallend ist die stark exotherm ablaufende Reaktion bei 2 m% PVA in mY-Solen.

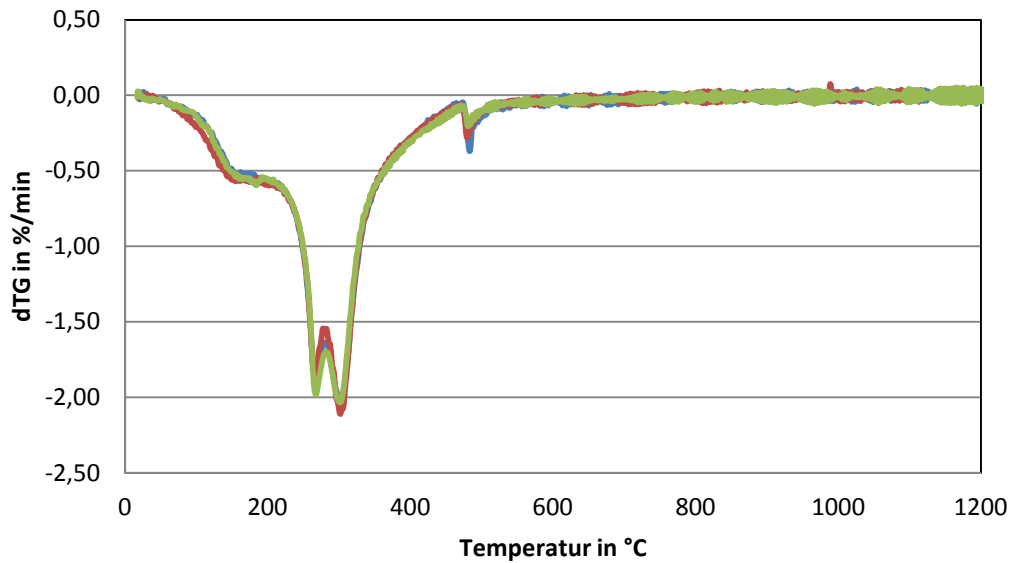


Abbildung 24: DTG-Kurve dreier mY-Xerogele

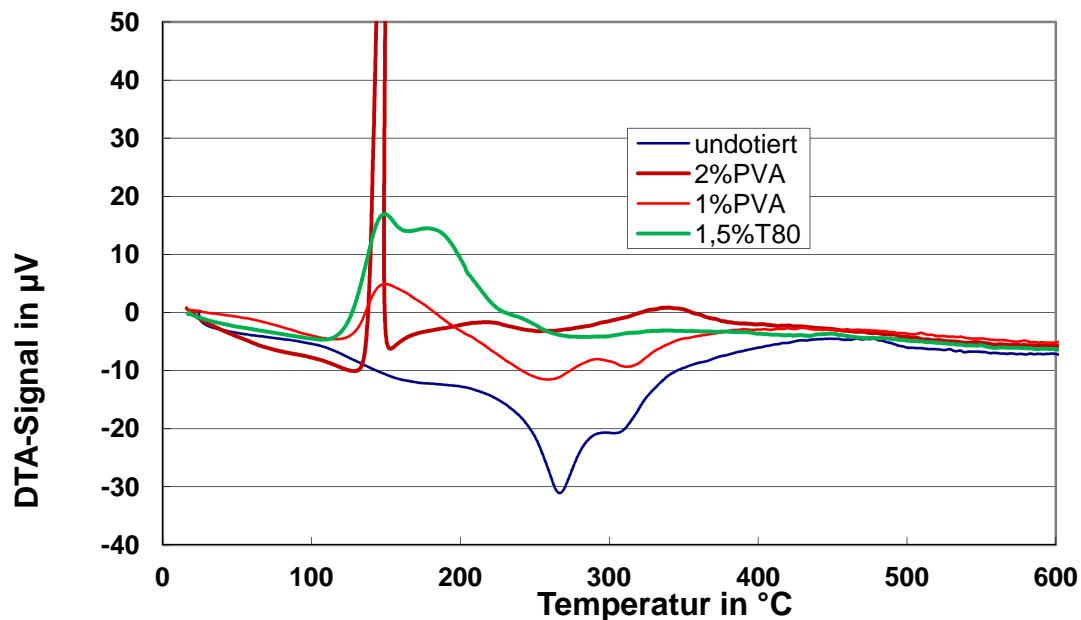


Abbildung 25: DTA-Kurve von mY-Xerogelen mit unterschiedlichen organischen Additiven (siehe Legende)

Fe³⁺-Dotierungen

Da die Dotierung mit Fe³⁺ nur bis 2 mol% erfolgte, konnte im Rahmen der Messunsicherheit kein direkter Einfluss auf das Ausbrandverhalten festgestellt werden. Aus Abbildung 26 ist ersichtlich, dass schon in Proben mit jeweils 1 mol% Fe Unterschiede gemessen wurden.

Wie bei den undotierten Solen verbrennen zugegebene Additive (hier beispielhaft 2 m% PVP und 1 m% PVA) im Temperaturbereich bis 500°C stark exotherm.

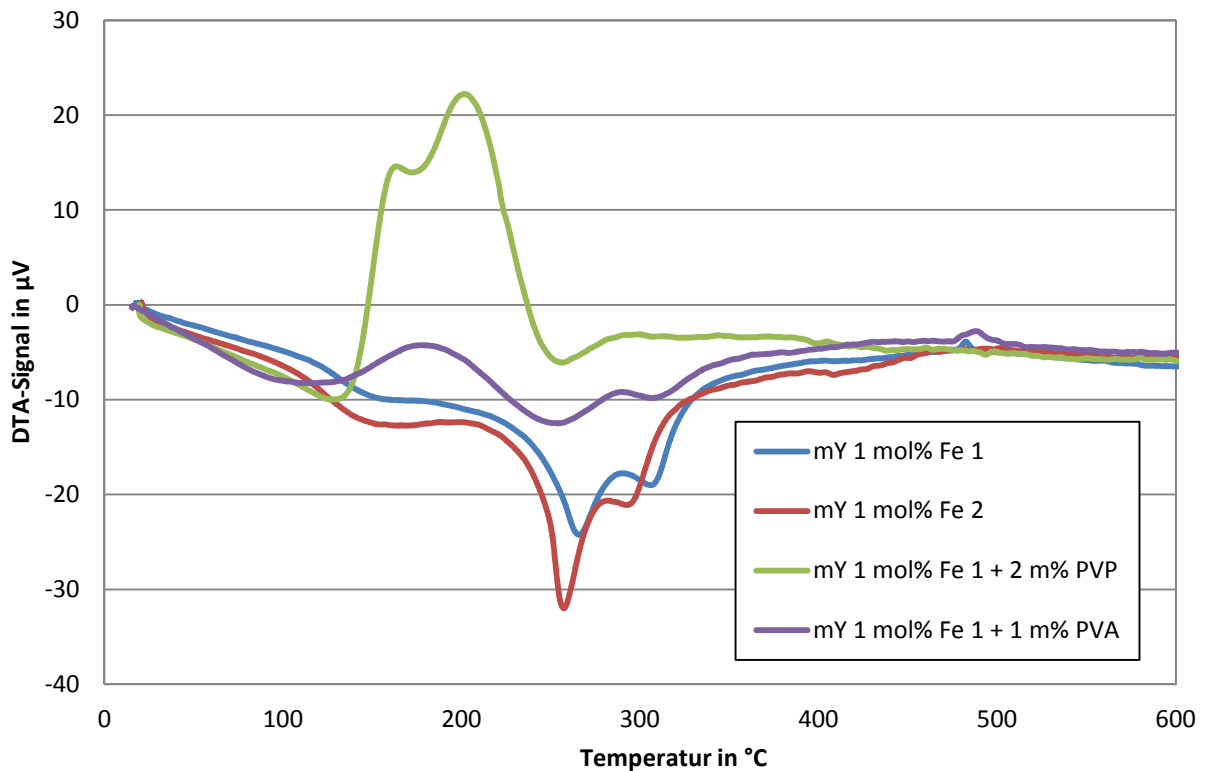


Abbildung 26: DTA-Kurven von mY-Solen mit 1 mol% Fe mit verschiedenen organischen Zusätzen

Cr³⁺-Dotierungen

Bei der Dotierung mit Cr³⁺ zeigt sich in den dTG-Kurven in Abbildung 27 ein Einfluss auf den Ausbrand der Organik. Die bei undotierten Solen beobachtbare Aufteilung in zwei Peaks reduziert sich mit höheren Chromkonzentrationen zu einem Extremum. Auch hier ist der Ausbrand mit dem Erreichen von 550°C abgeschlossen.

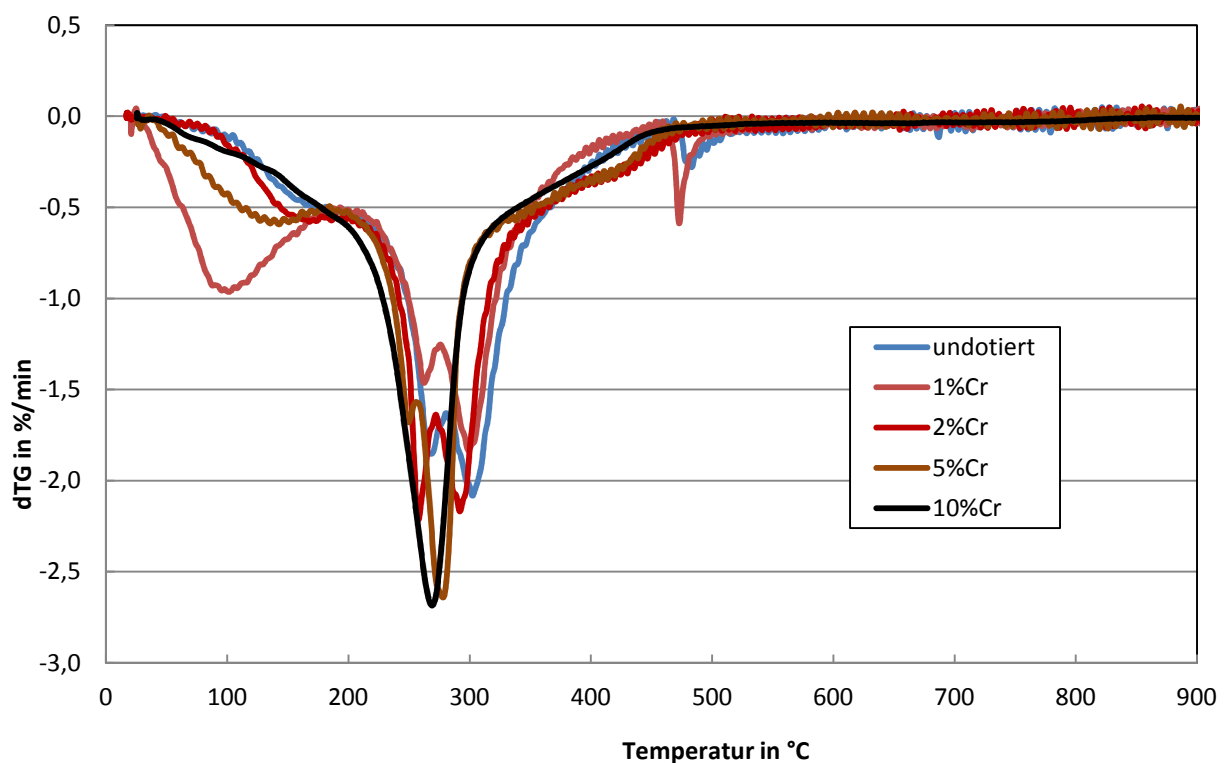


Abbildung 27: DTG-Kurven von mY-Xerogelen mit unterschiedlichem Chromgehalt (siehe Legende)

Die massenspektroskopisch erhaltenen Maxima für den Ausbrand von NO_2 und H_2O zusammen mit den schon in Abbildung 27 ersichtlichen Minima in der Ableitung der Gewichtsänderung als Funktion der Temperatur nehmen über der Cr-Dotierung in mol% der Gesamtkationen ab. Die CO_2 -Abgabe ändert sich durch die Cr-Zugabe nicht nachweisbar (grafische Darstellung in Abbildung A4). Aus der früheren Detektion von NO_2 und H_2O resultiert während des Aufheizens der maximale Masseverlust der Xerogele bei niedrigeren Temperaturen.

4.2.3 Phasentransformationen

Undotierte Xerogele

Die Phasentransformation von mY-Xerogelen kann auf drei charakteristische Temperaturen eingegrenzt werden. Die zugehörigen exothermen Peaks befinden sich im Temperaturbereich um 500 °C, 800 °C und 1100 °C. Abbildung 28 zeigt den DTA-Verlauf für drei undotierte mY-Xerogele. Die einzige mit den Messungen belegbare Divergenz in den Kurven liegt in der Temperatur der Korundbildung oberhalb von 1000 °C. Aus dem Peak bei 800 °C können keine Auswirkungen von Dotierung oder Additiven herausgelesen werden, da es sich dabei um einen kontinuierlichen Übergang handelt (große Halbwertsbreite), der zusätzlich noch stark vom NO_3^-/Al -Verhältnis (d.h. dem pH-Wert) abhängt [Dre07].

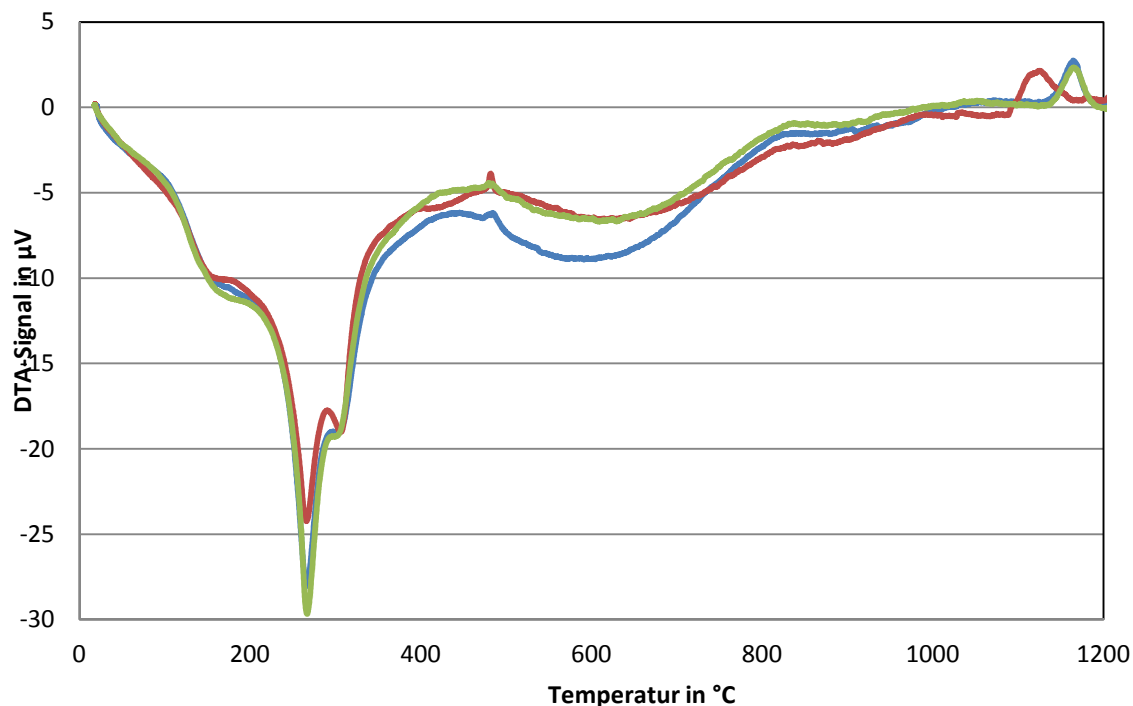


Abbildung 28: DTA-Kurven dreier mY-Xerogele; auch ohne Zusätze zeigt sich eine Variation in der Temperatur der Korundbildung

Einfluss organischer Zusätze

Abbildung 29 zeigt die DTA-Kurven von einem reinen mY-Xerogel, einem mit Zugabe von Tween80 und zwei nach der Zugabe von 1 m% bzw. 2 m% PVA. Während sich der Verlauf für das Xerogel mit Tween80 nicht signifikant von dem des reinen Xerogels unterscheidet, tritt der Peak nach 800 °C stärker hervor und die Korundbildung beginnt bei niedrigeren Temperaturen. Tabelle 11 zeigt die mittels DTA ermittelten Korundbildungstemperaturen der mY-Xerogele mit unterschiedlichen Additiven. Die undotierten Xerogele weisen untereinander eine Abweichung in der Korundbildungstemperatur bis zu 38 K auf, 2-Butanol

wirkt sich nicht weiter aus. Während PVA die Korundbildungstemperatur leicht absenkt, steigt diese bei Zugabe von 1,5 m% T80 zu dem vorher gemessenen Xerogel von 1127 °C auf 1161 °C.

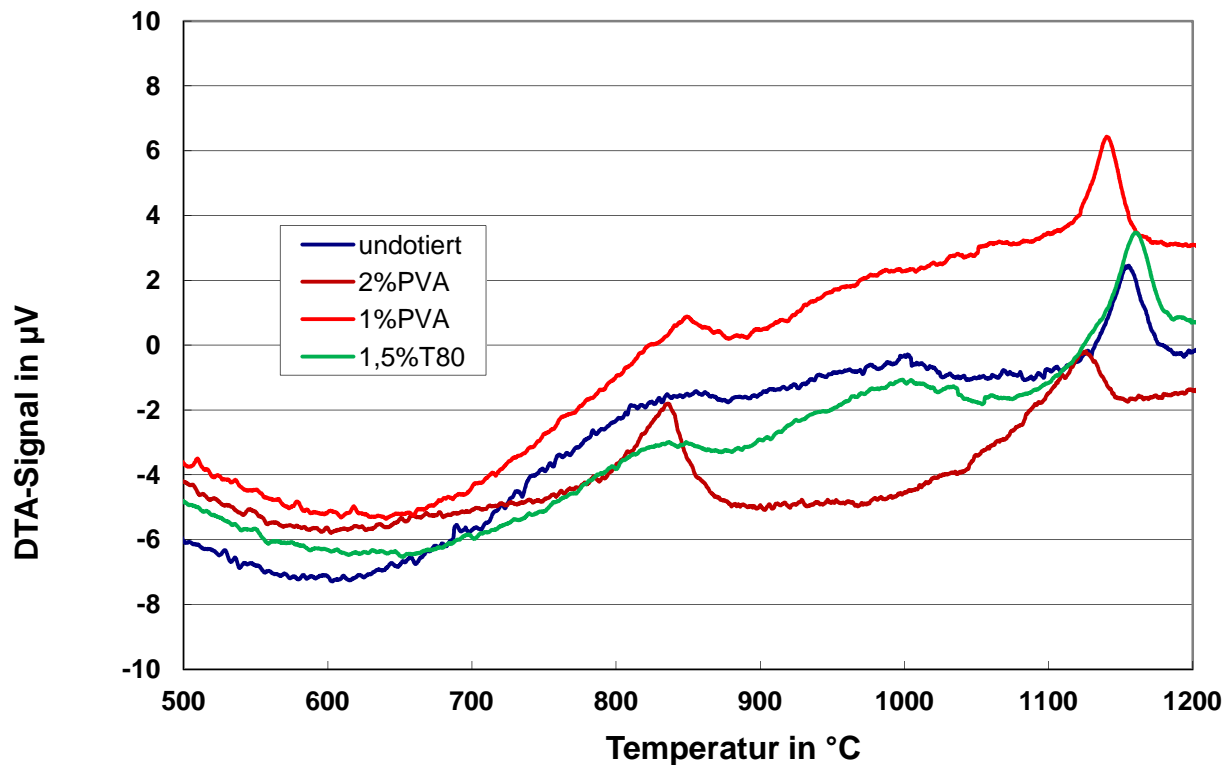


Abbildung 29: DTA-Kurven von einem reinen mY-Xerogel, einem mit Zugabe von Tween80 und zwei nach der Zugabe von 1 m% bzw. 2 m% PVA

Tabelle 11: Korundbildungstemperaturen von mY-Xerogelen mit verschiedenen organischen Zusätzen und Dotierungen

Sol	Korundpeaktemperatur in °C
mY	1165
+1%PVA	1141
mY 2B	1162
mY	1157
+2%PVA	1128
mY	1127
+1,5%T80	1161

Dotierungen

Die Zugabe von Fe zu den Solen senkt die Korundbildungstemperatur bei Zugabe von 2 mol% Fe^{3+} um bis zu 100 K ab (Abbildung A5), während sie bei der Dotierung mit bis zu 10 mol% Cr ansteigt und die in der DTA resultierenden Peaks weniger stark ausgeprägt werden (Abbildung A6 und A7).

4.2.4 Dilatometrie

Eine Änderung im Volumen ist das erste Mal durch die Phasentransformation bei 800 °C und anschließend bei der Bildung des Korunds zu beobachten. Im Fall des untersuchten Presslings liegen die Temperaturen mit der höchsten Volumenschwindung bei 838 °C und 1131 °C (Abbildung 30).

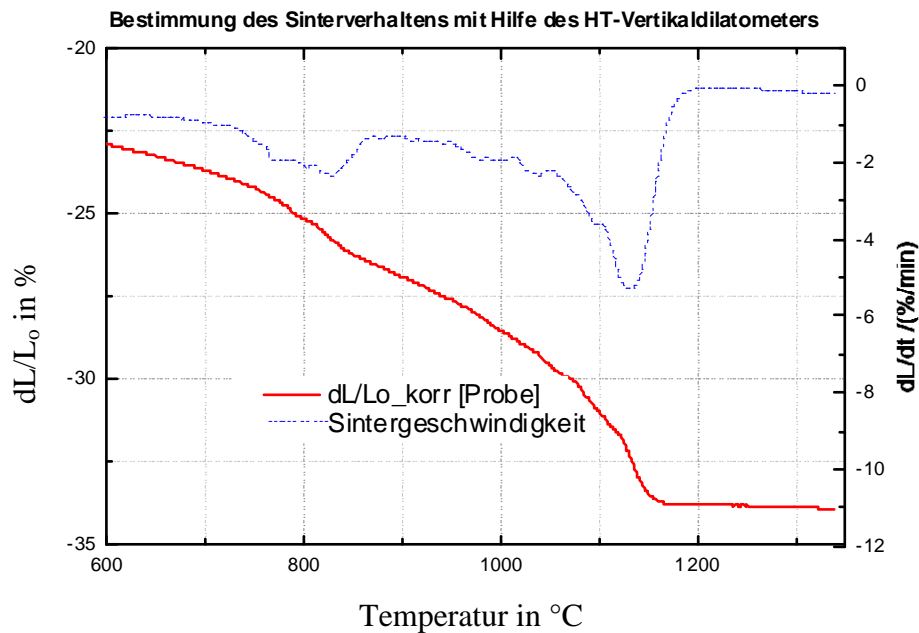


Abbildung 30: Schwindungsverhalten eines Presslings aus mY-Xerogel über der Temperatur

4.2.5 Röntgenphasenanalyse

Die Untersuchungen mittels Röntgenphasenanalyse ergaben für das bei 500°C getemperte Xerogel eine amorphe Struktur, so dass hier eine Phasenzuordnung nicht möglich war (Abbildung 31). Xerogel, das bei 838°C getempert wurde, zeigte nach 0,5 h wie auch nach 5 h Temperung keine gut ausgeprägte Struktur. In der 5 h getemperten Probe treten einzelne Reflexe z.B. bei $2\theta = 32,5^\circ$ stärker hervor (rotes Kreuz in Abbildung A8).

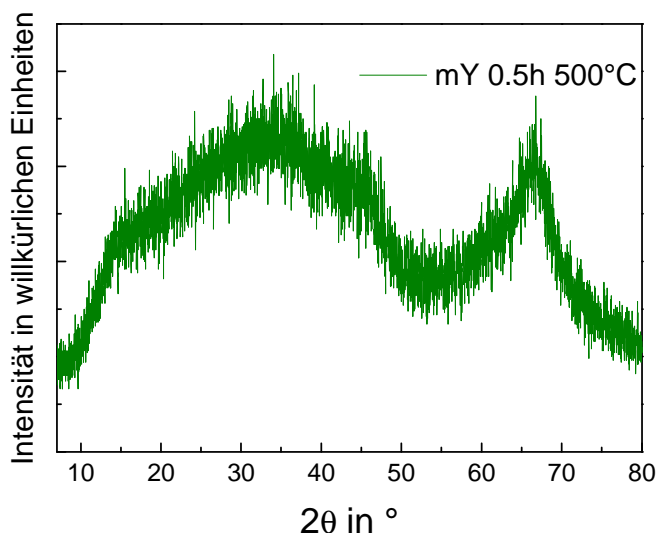


Abbildung 31: Röntgendiffraktogramm eines bei 500°C getemperten mY-Xerogels

Nach Abzug des Untergrunds ergibt sich für das 5 h getemperten Xerogel das in Abbildung 32 gezeigte Röntgendiffraktogramm. Zusätzlich sind dort die in der JCPDS-ICCD-Datenbank gespeicherten Reflexe für γ -, η -, θ -, und δ -Al₂O₃ eingetragen. Aufgrund der Ähnlichkeit in der

Struktur der Einheitszelle der Übergangstonerden können die Peaks nicht einer bestimmten Phase zugeordnet werden. Es kann aber von einer Überlagerung der Reflexe ausgegangen werden, so dass mehrere Phasen gleichzeitig vorliegen.

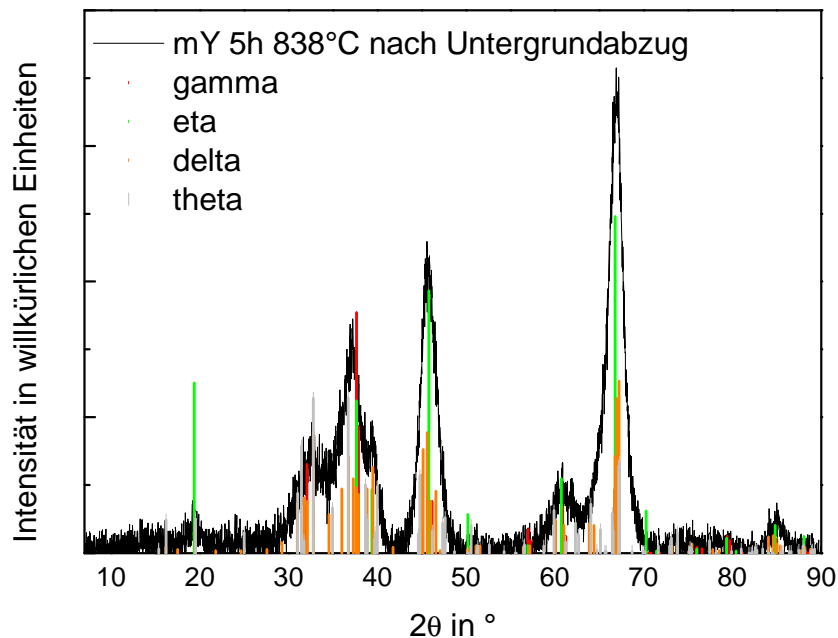


Abbildung 32: Röntgendiffraktogramm des 5 h bei 838°C getemperten mY-Xeroge. Die aufgetragenen charakteristischen Reflexe entsprechen den Nummern 01-080-0956 für γ -, 01-079-1557 für η -, 01-079-1559 für θ -, und 01-046-1131 für δ - Al_2O_3 aus der JCPDS-ICCD Datenbank.

Für ein bei 1150°C ausgelagertes mY-Xerogel zeigt das XRD ein für kristalline Verbindungen typisches Beugungsmuster mit schmalen Reflexen (Abbildung 33), die sich reinem Korund zuordnen lassen.

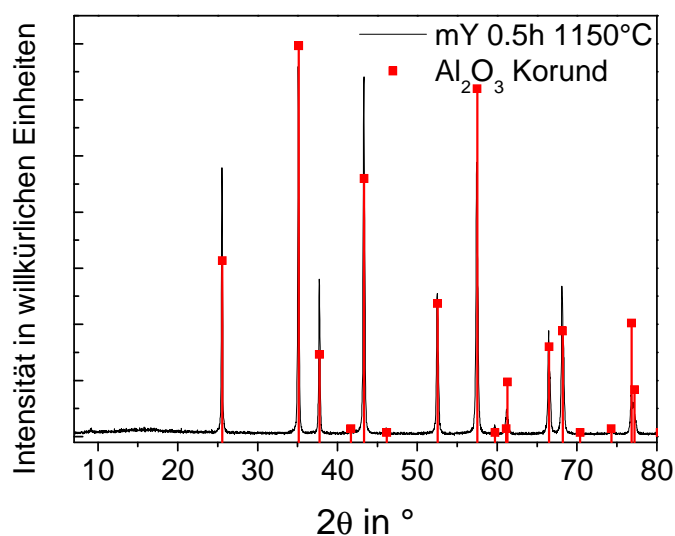


Abbildung 33: Röntgendiffraktogramm eines bei 1150°C getemperten mY-Xerogels mit den für in der JCPDS-ICCD Datenbank gespeicherten charakteristischen Reflexen für Korund (Kartennummer: 00-046-1212)

4.2.6 IR-Spektroskopie

Die Messungen an den vier kommerziellen Pulvern erbrachten die in Abbildung 34 abgebildeten Spektren, diese werden nur über die Lage der Maxima bei den charakteristischen Wellenzahlen unterschieden. Die Grundlage der folgenden Zuordnungen beruht auf [Kri97] und [Bou09].

Alle untersuchten Pulver weisen bei 1640 cm^{-1} die OH-Deformationsschwingung von adsorbiertem H_2O auf. Der Böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) zeigt bei 3296 cm^{-1} und 3092 cm^{-1} symmetrische und asymmetrische $(\text{Al})\text{O}-\text{H}$ -Streckschwingungen und bei 1164 cm^{-1} und 1074 cm^{-1} asymmetrische und symmetrische $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ -Deformationsschwingungen. Die Peaks bei 743 cm^{-1} und 627 cm^{-1} sind auf AlO_6 -Streckschwingungen und bei 495 cm^{-1} auf Deformationsschwingungen von AlO_6 zuzuordnen.

Bei allen auf Temperaturen von 350°C erwärmten Proben entsteht ein Peak zwischen 3500 cm^{-1} und 3450 cm^{-1} . Dieser ist Wasser zuzuordnen, welches nach Lagerung an Raumluft adsorbiert wurde. Die Peaks des Spektrums von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 1533 cm^{-1} und 1384 cm^{-1} lassen auf Nitroso- oder Nitratverbindungen schließen. Die Banden bei 738 cm^{-1} und 601 cm^{-1} entstehen durch Streck- und die Peaks bei 495 cm^{-1} durch die $\text{Al}-\text{O}$ Deformationsschwingung des sechsfach koordinierten AlO_6 .

IR-spektroskopisch lässt sich zwischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\delta/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ nur ein Unterschied in den $\text{Al}-\text{O}$ -Schwingungen erkennen. Deren Maximum liegt nun bei 819 cm^{-1} und 583 cm^{-1} , was auf das zusätzliche Vorhandensein von Al in den Tetraederlücken des von den O^{2-} -Ionen gebildeten Kristallgitters schließen lässt.

Der Korund hat die geringste Neigung Wasser zu adsorbieren, folglich ist die Bande der OH-Schwingungen dort vergleichsweise schwach. Es zeigt sich eine sichtbare Aufspaltung in zwei Peaks im Bereich ab 700 cm^{-1} mit Maxima bei 640 cm^{-1} und 460 cm^{-1} , gleichbedeutend damit, dass die Al^{3+} -Ionen nur noch in den Oktaederlücken sitzen.

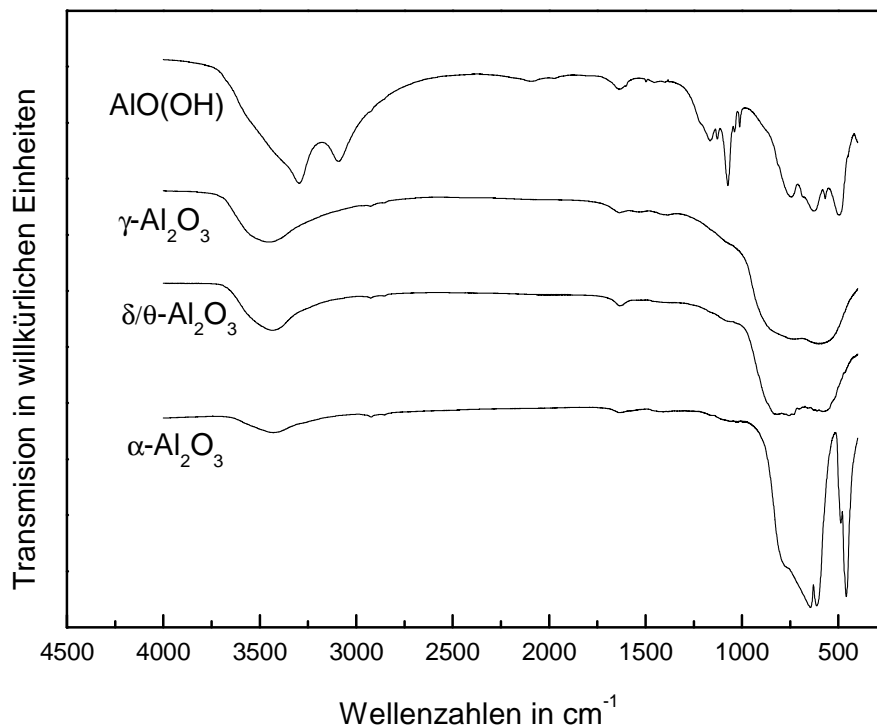


Abbildung 34: IR-Transmissionsspektren von kommerziellen Al_2O_3 -Pulvern unterschiedlicher Phase

Die aus mY-Solen hergestellten Xerogele, getempert bei 350 °C, 500 °C, und 838 °C ergeben in der IR-Spektroskopie die in Abbildung 35 dargestellten Spektren. Zwei in gleicher Weise hergestellte Xerogele zeigen nach der Wärmebehandlung bei 350 °C in der Messung keine Unterschiede. Sichtbar ist bei allen Pulvern der H₂O-Peak bei ~3500 cm⁻¹. Die Peaks bei 1640 cm⁻¹ (adsorbiertes Wasser) und 1380 cm⁻¹ (Nitrat) bilden sich nach Behandlung bei 500 °C zurück, sind aber noch nach der Temperung bei 838 °C vorhanden. Die Schulter bei ~1060 cm⁻¹ führt zu den für Al-O-Bindungen typischen Banden um < 800 cm⁻¹, wobei deren Breite wieder auf die Anwesenheit von AlO₄ und AlO₆ schließen lässt. Die Verschiebung des Peaks von 642 cm⁻¹, über 618 cm⁻¹ zu 605 cm⁻¹ begründet sich in der Transformation in der Einheitszelle von vier- zu sechsfach gebundenem Al.

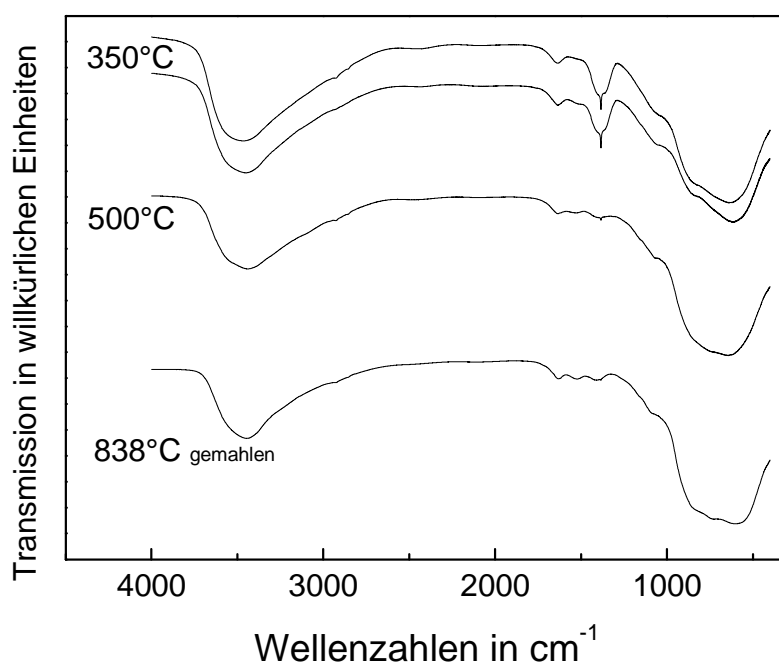


Abbildung 35: IR-Transmissionsspektren von mY-Xerogelen nach Temperung bei 350°C, 500°C bzw. 838°C

Abbildung 36 zeigt die Spektren für reines Disperal nach Temperung bei 350 °C und 500 °C und das Xerogel gewonnen aus der ethanolischen Dispersion von Disperal nach Temperung bei denselben Temperaturen. In beiden Fällen zeigen sich keine Unterschiede zwischen dem ursprünglichen Böhmit und dem Xerogel. Beide zeigen nach der höheren Temperatur die Verminderung der Al-O-H-Deformationsschwingung bei 1149 cm⁻¹ und 1076 cm⁻¹ und Peaks für das Auftreten von AlO₄ bei den niedrigeren Wellenzahlen.

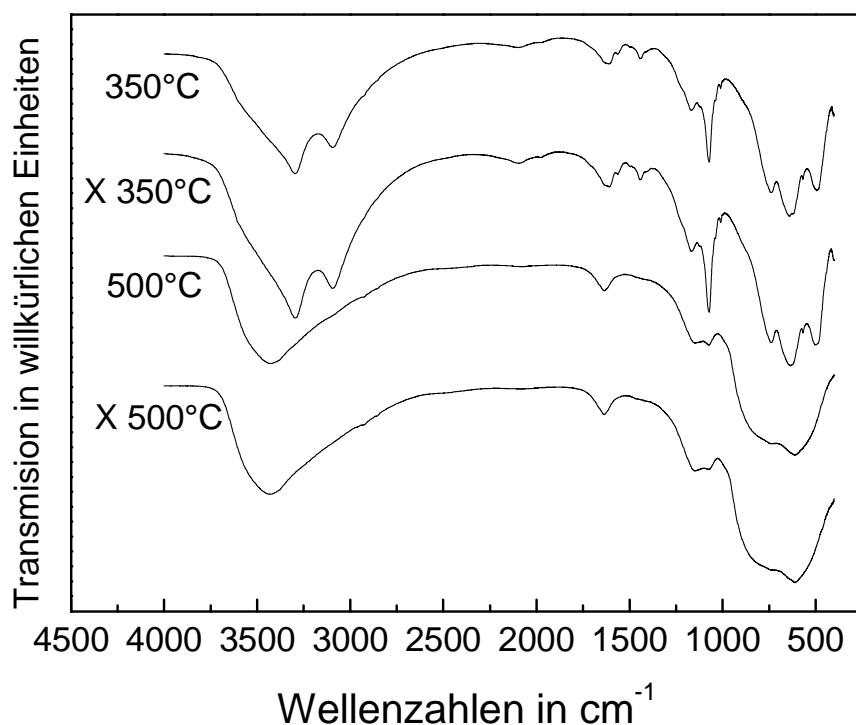


Abbildung 36: IR-Transmissionsspektren von Disperal als Reinpulver und nach der Dispersion in Ethanol (Bezeichnung mit X vor der Temperatur) nach der Temperung bei 350 °C bzw. 500 °C

4.2.7 Mößbauer-Spektroskopie

Ein Beispiel eines experimentell erhaltenen Mößbauer-Spektrums und des zugehörigen Fits mit 2 Dubletts eines mY-Xerogels getempert bei 800 °C zeigt Abbildung 37. In Tabelle A2 sind die in den Untersuchungen erhaltenen Isomerieverschiebungen und Quadropolaufspaltungen der „best fit“-Dubletts für die drei Fe-haltigen Xeroge bei einer Messtemperatur von 295 K und 78 K aufgelistet.

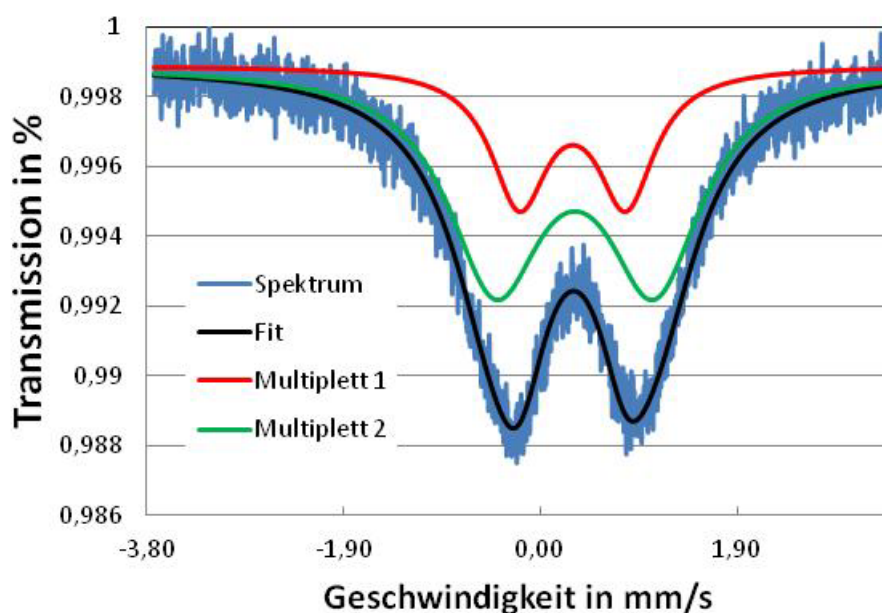


Abbildung 37: Mößbauerspektrum und Fit eines bei 800 °C getemperten mY-Xerogels mit 1 mol% Fe

Die in Tabelle A2 getroffenen Zuordnungen beruhen auf der Arbeit von Murad und Cashion [Mur04]. Die verschiedenen Isomerieverschiebungen nach den Messungen bei 295 K und 78 K sind in der Temperaturabhängigkeit des Shifts begründet. Nach de Grave et al. existiert ein abnehmender Isomerieshift für steigende Temperaturen für Fe^{2+} und Fe^{3+} [deG91].

Nach Temperung bei 500 °C und 800 °C und Messung bei 295 K weisen die gefundenen Wertepaare für Isomerieverschiebung und Quadupolaufspaltung auf vier-, fünf-, oder sechsfach koordiniertes Fe^{3+} hin. Die Messung bei 78K ergab für die bei 500 °C und 800 °C getemperten Xerogele sechsfach koordiniertes Fe^{3+} und bei 1200 °C noch zusätzlich die Möglichkeit von fünffach koordiniertem Fe^{3+} . Lediglich bei der Messung der 1200 °C Probe bei 295 K wurde noch ein Dublett gefittet, das sowohl auf Fe^0 als auch auf Fe^{2+} schließen lässt. Zu beachten ist dabei, dass keine Sextette gefittet wurden, so dass wenn es sich um Fe^0 handeln würde, dieses nur als sehr kleine Teilchen auftritt [Hua03].

4.3 Substrate

4.3.1 Substratoberfläche

Die Untersuchung der polierten Oberflächen eines SC16-Substrates zeigt bis zu 5 µm große Krater (Abbildung 38). Diese sind vermutlich durch das Herausbrechen von Karbiden während der Oberflächenbearbeitung (Schleifen) entstanden. Möglich ist auch eine Lochkorrosion durch Cl^- -haltige Ablagerungen.

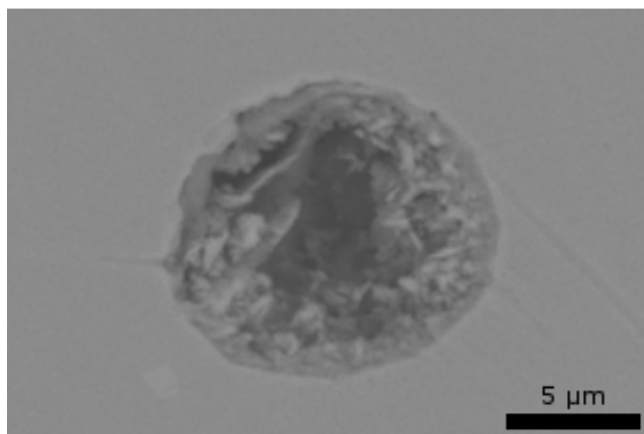


Abbildung 38: Auf polierten SC16-Substraten auftretender Krater

Wird ein poliertes Inconel-718-Substrat per REM untersucht, zeigen sich auch hier Krater. Eine Elementanalyse wies aus den Kratern wachsendes Nb nach, das sich ansonsten nadelförmig verteilt (Abbildung A9). Auftretende dunklere Stellen an der Oberfläche, wie z.B. in Abbildung 39 dargestellt, sind größere Ti-Ablagerungen. Die Untersuchung der Inconel-718- Substrate nach einer Adler-Ätzung ergibt Körner mit einer Korngröße von 10 µm bis 20 µm an deren Korngrenzen sich die Nb-Nadeln anlagern (Abbildung A10).

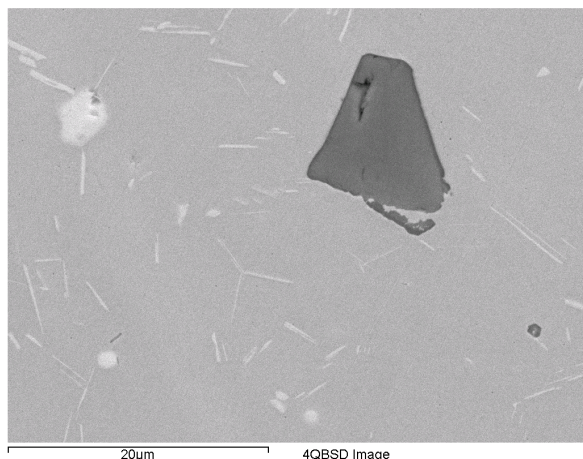


Abbildung 39: Dunkel abgebildete Stellen auf dem polierten Inconel-718-Substrat (Ti-Ablagerungen)

4.3.2 Kontaktwinkel

Abbildung 40 zeigt die gemessenen Kontaktwinkel unterschiedlicher Substrate mit Wasser bzw. mY-Sol. Der höchste Kontaktwinkel der beiden Flüssigkeiten bildet sich auf den reinen Metallsubstraten aus. Die nächstkleineren Winkel besitzen bereits beschichtete Proben. Die aufgebrachte Schicht bildet neue Oberflächeneigenschaften aus. Ein zusätzlicher Einfluss kann von der unterschiedlichen Rauigkeit vor und nach der Beschichtung stammen. Daran schließen sich die auf 250 °C erwärmten und wieder auf 80 °C abgekühlten Metallproben an (Zusatz „temp“). Nach der Desorption von Wasser und weiterer Atmosphärenteilchen liegt eine höher energetische Oberfläche vor ([Jol00], [Sun02]) und ermöglicht hier geringere Kontaktwinkel. Erschwerend auf die Messung bei erhöhter Temperatur wirkt sich die schnelle Verdampfung des Sols aus, so dass hier die höchste Messungenauigkeit zu erwarten ist. H₂O-Tropfen spreiten auf den Glassubstraten komplett, so dass sich kein messbarer Winkel ausbildete. Auch die Messung von mY-Sol auf Glas ist mit einer vergleichsweise großen Unsicherheit behaftet. Der Kontaktwinkel der Flüssigkeiten auf dem mit mY 1mol% Fe + 2,8 m% PVP beschichteten Inconel-718-Substrat unterscheidet sich stark von der Messung derselben Beschichtung auf 1.4301, ohne dass dafür eine Erklärung gegeben werden kann.

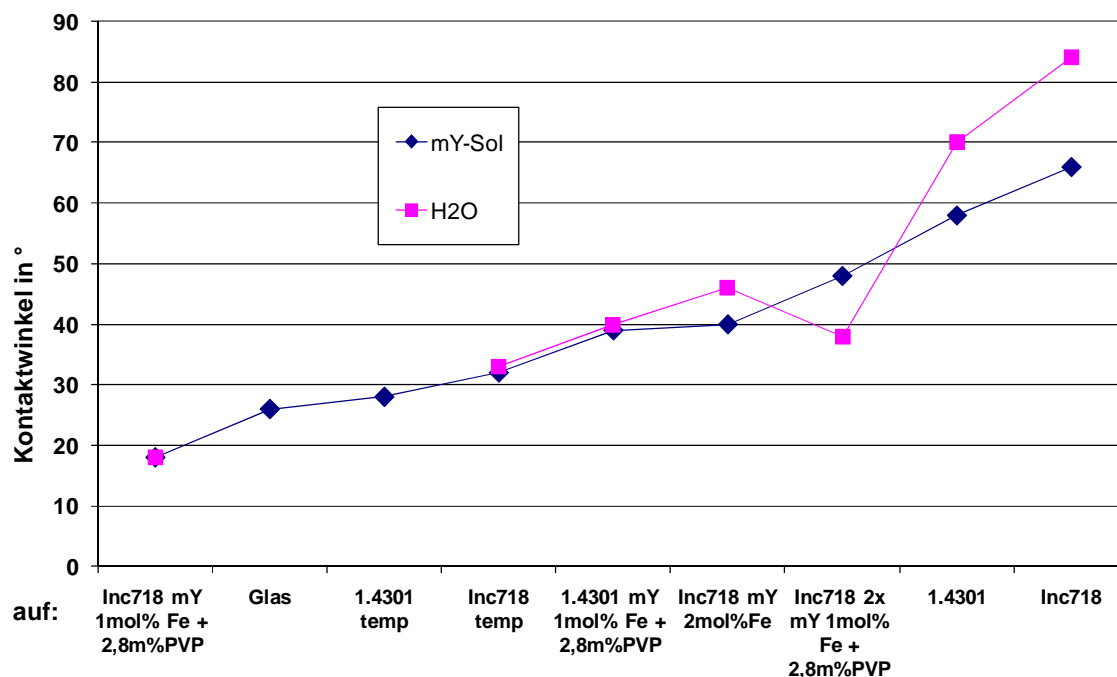


Abbildung 40: Auftragung der Kontaktwinkel in ° zwischen H_2O bzw. mY-Sol und verschiedenen Substraten

In Tabelle A3 sind die mit den Testflüssigkeiten erhaltenen Kontaktwinkel aufgelistet. Die Standardabweichung für alle Winkel beträgt $\pm 3^\circ$. Durch die Belegung der hochenergetischen Metalloberflächen mit einem Wasserfilm und organischen Molekülen liegen die gemessenen Winkel aller gemessenen Metallsubstrate für die jeweilige Messflüssigkeit im selben Bereich (H_2O : $\sim 80^\circ$, BA: $\sim 35^\circ$, DIM: $\sim 46^\circ$, Gly: $\sim 72^\circ$, BrNaph: $\sim 42^\circ$). Auch das Tempern der Metalle für 0,5 h bei $350^\circ C$ erbrachte keinen messbaren Einfluss auf die Kontaktwinkel. Werden die Substrate beschichtet und anschließend bei $350^\circ C$ getempert sind geringfügig kleinere Winkel detektierbar. Nach der Temperung von mY Schichten bei $500^\circ C$ vergrößert sich der Winkel der polaren Flüssigkeiten Wasser und Glycerol. Die mit dispergiertem Böhmit (d15%) beschichtete Probe zeigte nach $500^\circ C$ ungefähr halb so große Winkel wie die anderen untersuchten Substrate.

Die Resultate der Kontaktwinkel von beschichteten Substraten zeigen nicht nur ein unterschiedliches Verhalten durch unterschiedliche Beschichtungen (mY-Sol oder ethanolische Böhmitdispersion) oder Wärmebehandlung ($350^\circ C$ oder $500^\circ C$), sondern auch durch unterschiedliche Standzeiten an Luft.

4.3.3 IR-Spektroskopie

Während die in Tabelle A3 aufgelisteten Werte für "abgesättigte", d.h. längere Zeit bei Raumtemperatur gelagerte, Proben stehen, wurden mittels IR-Spektroskopie auch frisch präparierte Proben untersucht. Abbildung 41 zeigt die Spektren von zwei einfach mit mY-Sol beschichteten 1.4922-Substraten. Probe 1 wurde einige Tage nach der Beschichtung gemessen, wohingegen Probe 2 am Beschichtungstag bzw. nach Spülung mit H_2O und Trocknung über Nacht gemessen wurde.

Dabei zeigt sich mit längeren Standzeiten das Ausbilden einer breiten und asymmetrischen Absorption bei $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ verursacht durch OH-Gruppen [Kis77], [Bou09]. Der Peak bei $\sim 2360\text{ cm}^{-1}$ wird von zurückgebliebenem, gasförmigem CO_2 in der Probenkammer verursacht und tritt in allen Proben auf. Die registrierten Banden in der Region um 1600 cm^{-1} und 1380

cm^{-1} können auf folgende Ursachen zurückgeführt werden: (i) CH_2 - und CH_3 -Deformationsschwingungen [Got97], (ii) Streckschwingungen von Al-O Bindungen [Kis77], [Bou09], und (iii) OH - Deformationsschwingungen durch Interaktion von AlO und H_2O [Kis77].

Zusätzlich kann auch physisorbiertes Wasser Banden bei 1630 cm^{-1} verursachen [Vla89]. Die schwache Bande bei $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ beruht auf Deformationsschwingungen von Al-OH und die große Bande unterhalb von 1000 cm^{-1} auf Al-O-Al Streckschwingungen [Kis77], [Bou09].

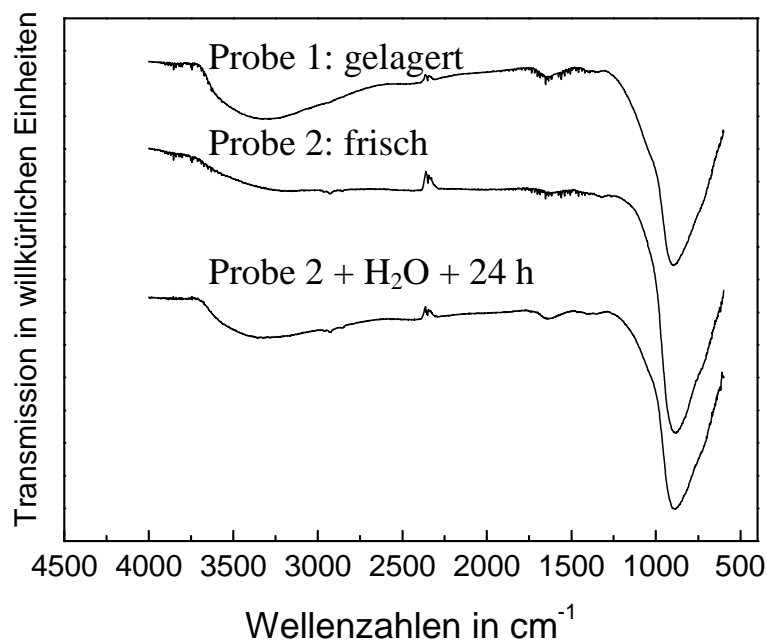


Abbildung 41: ATR-Spektren von mit mY-Sol beschichteten 1.4922-Substraten nach unterschiedlichen Standzeiten

Den Vergleich verschiedener Substrate (Inconel-718, 1.4922, 1.4301), Schichtanzahl (keine, eine oder zwei), Temperung (350°C und 500°C), und Solvariation (mY, mY 2%Cr, oder ethanolische Böhmitdispersion) zeigt Abbildung 42.

Ein Einfluss des Substrates oder der Dotierung des Sols auf die sich ausbildende Schicht kann nicht festgestellt werden. Bei einer zweiten Schicht verschiebt sich die Absorption durch die Al-O-Al-Streckschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen. Werden vier mY-Schichten bei 500°C getempert, verschwindet die Bande bei 3500 cm^{-1} komplett, dafür wird eine bei 1265 cm^{-1} detektierbar, die auf mögliche Nitratreste hinweist. Zusätzlich wandert der Al-O-Al Streckschwingungspeak zu 712 cm^{-1} .

Die bei 500°C getemperte d15%-Probe zeigt noch die Bande bei 3500 cm^{-1} und zusätzlich Banden bei 2925 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} , verursacht durch CH_2 - und CH_3 -Gruppen. Der Peak der Al-O-Al Schwingung liegt bei 849 cm^{-1} .

Die bei 500°C oxidierte, nicht beschichtete Probe zeigt im gesamten Spektralbereich keine eigene Absorption, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die gemessenen Spektren die Eigenschaften der aufgetragenen Schichten und nicht die des Trägermaterials wiedergeben.

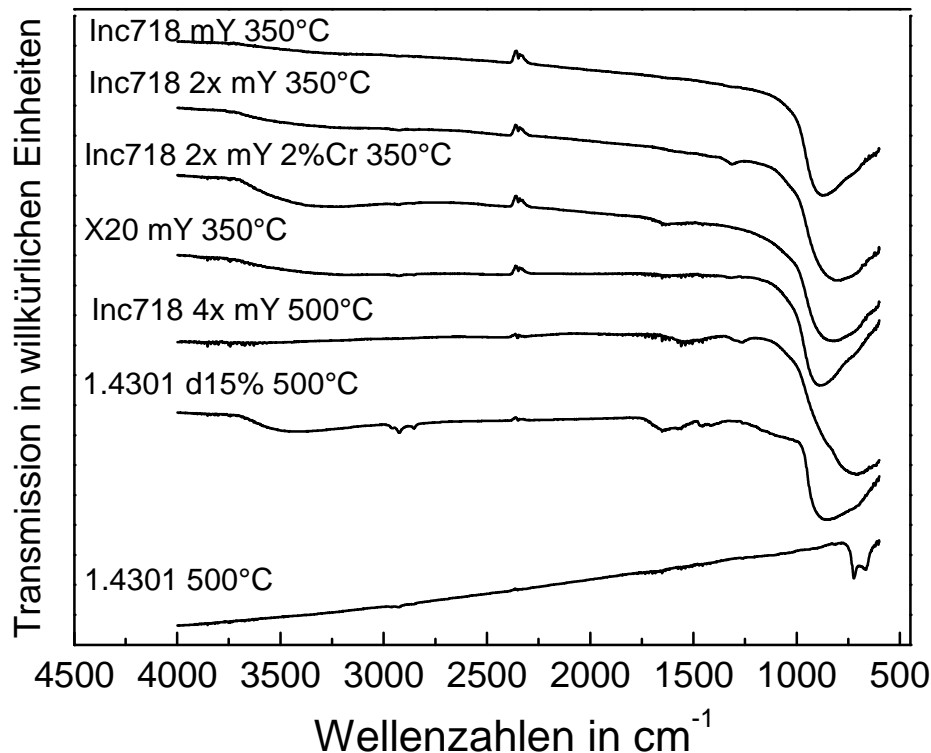


Abbildung 42: ATR-Spektren verschiedener Substrate mit bis zu vier Schichten aus mY-Sol oder einer ethanolischen Böhmit-Dispersion und Temperung bei 350°C oder 500°C, bzw. einem unbeschichteten, bei 500°C oxidierten Substrat

4.4 Schichteigenschaften

Alle künftig diskutierten Schichten wurden mittels Spin-Coating hergestellt. Sole in der zum Aufschleudern benutzten Variante besaßen keine Eignung zum Dip-Coaten. Auch Sol-Suspensions-Gemische aus modifizierten Yoldas-Solen mit $c_F \leq 10\text{m}\%$ und dispergiertem Korund sind zum Dippen nicht geeignet. Die für das Dippen notwendige Viskosität bzw. Trocknungsgeschwindigkeit wurde nicht erreicht. Bei Zugabe von PVP-Pulver trat innerhalb von Minuten Gelierung ein.

4.4.1 Massezuwachs

Tabelle 12 zeigt die abgeschiedenen Massen und belegt die große Schwankungsbreite die dem gewählten Beschichtungsverfahren innewohnt. Die Beschichtung mit mY2B-Sol erfolgte an drei verschiedenen Tagen auf zwei unterschiedlichen Legierungen (Inconel-718 und 1.4922). Die Abweichungen der Proben untereinander waren größer als die Messunsicherheit der Waage von 0,01 mg. Die Mittelwerte von 0,17 mg bzw. 0,20 mg zeigen keinen Unterschied im Masseauftrag bei einfacher Beschichtung, wenn die hohen Standartabweichungen von $\pm 0,03 \text{ mg}$ bzw. $\pm 0,04 \text{ mg}$ berücksichtigt werden. Daraus ergab sich eine Masse pro Fläche bei Substraten ähnlicher Oberflächenenergie und gleichen Durchmessers (20 mm) zwischen $3,50 \text{ mg/mm}^2 \times 10^{-4}$ und $7,01 \text{ mg/mm}^2 \times 10^{-4}$.

Tabelle 12: Massezunahme durch einfache Beschichtung mit mY2B-Sol

Substratmaterial	Massezunahme in mg	Zunahme pro Fläche 1.Schicht in mg/mm ² x 10 ⁻⁴
Inconel-718 (11 Proben)	0,11-0,21	3,50-6,69
Mittelwert	0,17	5,30
Standardabweichung	0,03	0,93
1.4922 (5 Proben)	0,13-0,22	4,14-7,01
Mittelwert	0,20	6,32
Standardabweichung	0,04	1,18

Die Massezunahme durch einfache Beschichtung mit unterschiedlichen Solen ist in Tabelle A4 aufgelistet. Wenn nicht anders vermerkt, wurden immer 1.4301-Substrate mit einer Geschwindigkeit von 4000 Umdrehungen pro Minute beschichtet und die Proben anschließend bei 350 °C getempert. Die letzten drei Werte beziehen sich auf ein ethanolisches Böhmit-Sol-Korund-Suspensions-Gemisch, dessen Feststoffgehalt und Viskosität höher liegt als bei den restlichen mY-Solen. Daraus folgte ein höherer Massezuwachs bei einfacher Beschichtung, einhergehend mit höheren Unterschieden trotz identischer Präparation.

Abbildung 43 zeigt die in Tabelle A4 aufgeführten Werte graphisch, ohne die Schichten aus Sol-Suspensions-Gemischen. Rein wässrige Sole ohne Zugabe von organischen Additiven sind nicht aufgeführt, da sich damit keinerlei zusammenhängenden Schichten erzeugen ließen. Ersichtlich ist, unter Berücksichtigung der aus Tabelle 12 erhaltenen Abweichungen (20%), der Einfluss von Additiven auf die Massezunahme. Zu beachten ist der Einfluss der Oberflächenspannung in Folge variierender 2-Butanol-Gehalte in den Solen ohne Zusätze. Ist die Menge an organischen Zusätzen hoch genug, so dass sich damit eine Änderung der Viskosität (PVA, PVP) oder der Benetzung (T80) erzielen lässt, so ist der Inhalt von 2-Butanol im Sol nicht mehr entscheidend. Die höchste Massezunahme in Abbildung 43 beruht auf der halbierten Umdrehungsgeschwindigkeit.

Tabelle 13 zeigt die Masseabscheidung nach dem Aufschleudern eines mY2B + 1 mol% Fe Sols nach Zugabe verschiedener Mengen PVP-Lösung. Diese Zugabe geht einher mit einer Änderung des Feststoffgehaltes im Sol. Erkennbar ist ein Anstieg im Massezuwachs der Proben trotz sinkenden Feststoffgehaltes bei steigender PVP-Zugabe durch die erhöhte Viskosität.

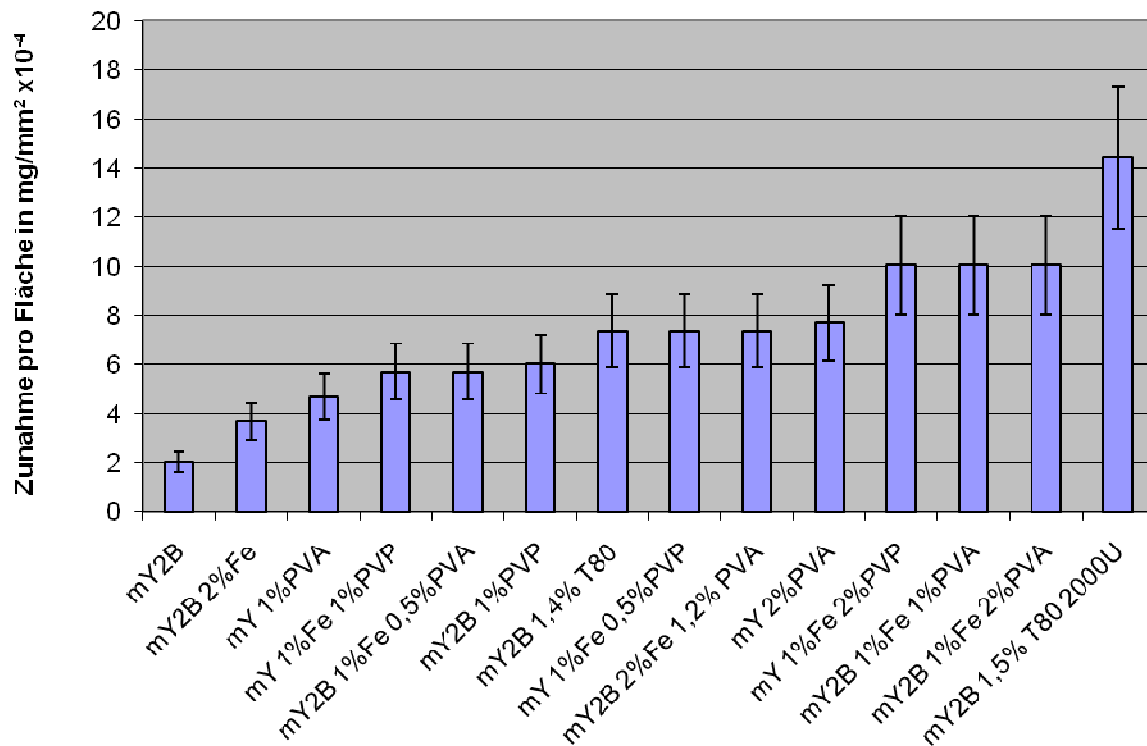


Abbildung 43: Graphische Darstellung der Massezunahme durch einfache Beschichtung ausgewählter Sole auf 1.4301-Substraten

Tabelle 13: Auswirkung von PVP-Zugaben auf den Massezuwachs nach einfacher Beschichtung von 1.4301-Substraten

PVP-Zugabe zu mY2B 1mol% Fe Sol in m%	c _F nach PVP- Zugabe	Massezunahme in mg	Zunahme pro Fläche in mg/mm ² x10 ⁻⁴
0,26	9,83%	0,15	5,29
0,68	9,54%	0,18	6,35
1,41	9,06%	0,23	8,12
2,08	8,62%	0,24	8,47
2,77	8,15%	0,30	10,59

Die Werte aus Tabelle 13 zusammen mit Werten für Sole, zu denen PVP als Pulver zugegeben wurde, zeigt Abbildung 44. Aufgetragen ist hier der Massezuwachs nach Temperung bei 350 °C über den PVP-Anteil in Masseprozent des resultierenden Feststoffgehaltes des Sols. Es ist tendenziell ein Anstieg der Mittelwerte der per Wägung ermittelten Massezuwächse mit steigendem PVP-Gehalt erkennbar, wegen der großen Schwankungen im Beschichtungsprozess sind die Unterschiede jedoch nicht signifikant.

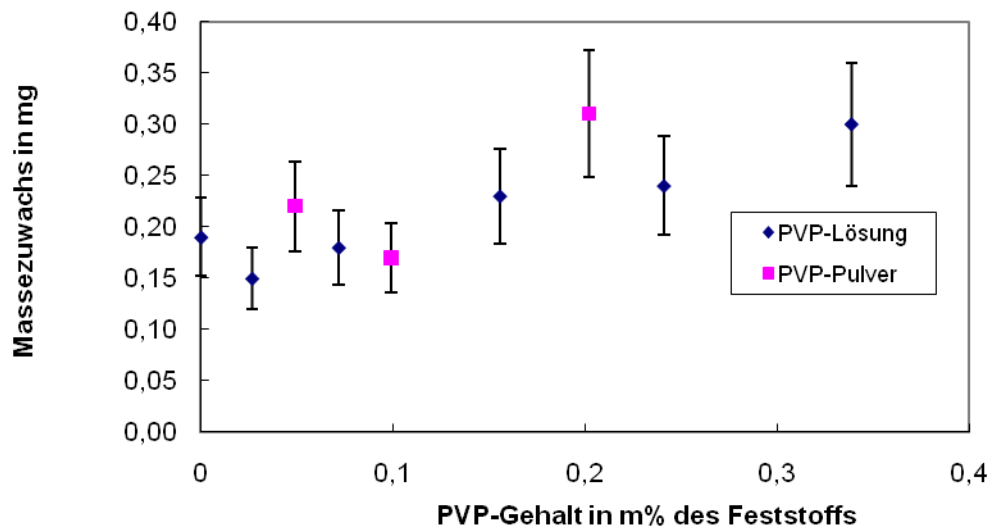


Abbildung 44: Massezuwachs durch einfache Beschichtung als Funktion des PVP-Anteils in m% des Feststoffes

Zusätze von TritonX-100 zur Absenkung der Oberflächenspannung führten zu den in Abbildung A11 dargestellten Massezunahmen. Nach zu hoher Zugabe tritt eine „Übersättigung“ des Sols ein und die abgeschiedene Masse nimmt ab. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigen dann eine Insel-Bildung der Beschichtung.

In Abbildung 45 ist die Massezunahme für Beschichtungen auf Proben mit unterschiedlichen Substratradien aufgelistet. Zur Herstellung der bei 500 °C wärmebehandelten Schicht diente ein Böhmit-Sol-Korund-Suspensions-Gemisch. Beobachtbar ist der erhöhte Materialauftrag bei Proben mit geringerem Durchmesser. Auffällig ist die starke Schwankung bei den 1.4301-Proben mit 5 mm Radius. Aufgrund des geringen Radius wirkt sich der beim Aufschleudern auftretende Randeinfluss (Aufwölbung) stark aus.

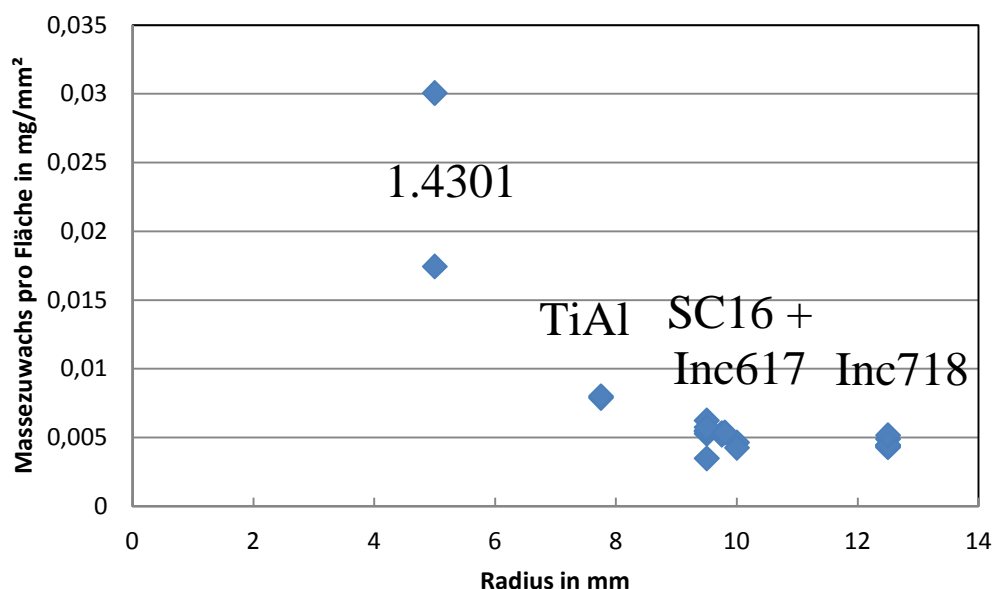


Abbildung 45: Massezuwachs pro Fläche für Beschichtungen auf Substraten mit unterschiedlichen Radien, der Fehler der Einzelwägung entspricht der Größe der Symbole

Abbildung 46 zeigt den Massezuwachs in g von mit mY2B-Sol beschichteten Inconel-718-Substraten nach Aufbringung der ersten bis vierten Schicht mit angeschlossener Temperung bei 350 °C. Unter Berücksichtigung der dem Verfahren innewohnenden Schwankungen von bis zu 20%, lässt sich keine Aussage über das unterschiedliche Verhalten bei Mehrfachsichten treffen. Insgesamt handelt es sich in Abbildung 46 um acht verschiedene Zeitpunkte an denen die Proben beschichtet wurden, einhergehend mit unterschiedlichen Luftfeuchten und dazwischen liegenden Lagerzeiten des Substrats. Die variierenden Mittelwerte der Massezuwächse sind aus Abbildung A12 ersichtlich.

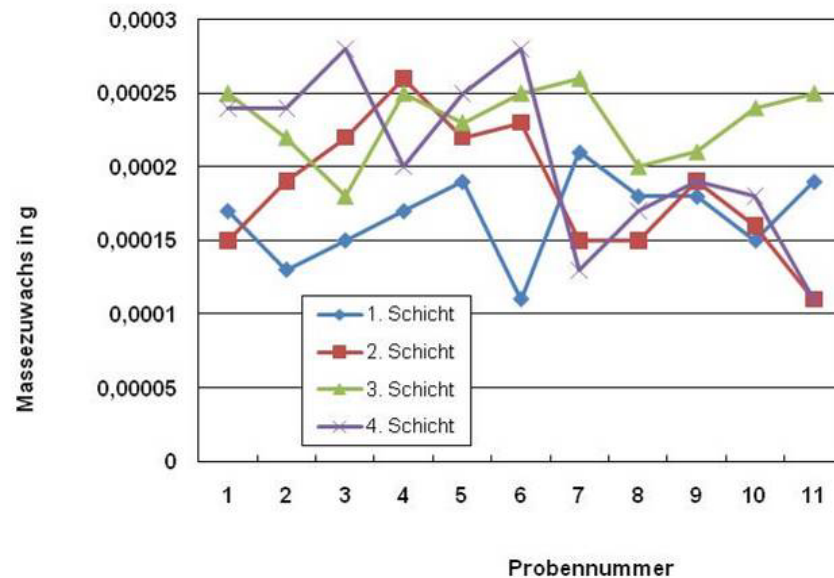


Abbildung 46: Massezuwachs pro Beschichtungsschritt mit mY-Sol auf Inconel-718-Substraten zweier Serien (1 – 7 und 8 – 11)

4.4.2 Schichtdicke und Brechungsindex

Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ergab für die Schicht aus mY-Sol ohne 2-Butanol auf einem Si-Wafer nach der Temperung bei 500°C eine Dicke von $52,6 \text{ nm} \pm 1,54 \text{ nm}$. Die Schicht aus mY-Sol mit 2-Butanol war $74,6 \text{ nm} \pm 1,31 \text{ nm}$ dick. Die Brechungsindizes bei einer Wellenlänge von 500 nm betrugen $1,47 \pm 0,01$ für die Herstellung ohne 2-Butanol bzw. $1,500 \pm 0,004$ für die Schichten aus mY-Solen mit 2-Butanol.

UV-vis-Spektroskopie

Ab drei bis vier Schichten aus mY2B-Sol ist eine Aussage über die Schichtdicken mittels UV-vis-Spektroskopie möglich.

Abbildung 47 zeigt die erhaltenen Spektren für beidseitig vierfach mit mY2B-Sol beschichtete 1.4922-Substrate nach Temperung für 0,5 h bei 500 °C und einer unbeschichteten Probe. Die Antwort auf die Einstrahlung ist bei den Proben einer Serie konform, deutlich sichtbar ist der Unterschied zwischen Vorder- und Rückseite. Die geringere Amplitude für die auf der Rückseite befindlichen Schichten weist auf eine geringere optische Qualität der Schichten hin. Hier macht sich entweder die geringere Luftzufuhr beim Ausheizen oder die Voroxidation durch die Beschichtungsreihenfolge bemerkbar. Eine größere Rauigkeit und damit verbundene diffuse Reflexion könnte ebenfalls eine Rolle spielen.

Die unbeschichtete, gleichzeitig getemperte Probe zeigte aufgrund der Ausbildung einer Oxidschicht sehr schwach ausgeprägte Interferenzen, die nicht für eine Schichtdickenbestimmung geeignet sind.

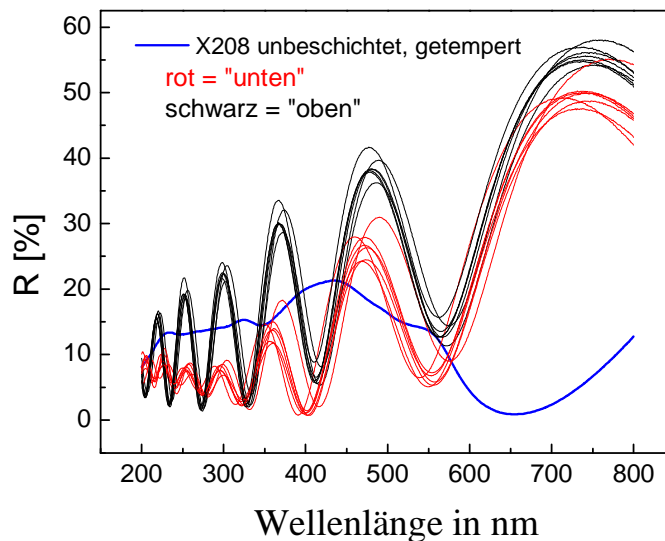


Abbildung 47: UV-vis-Spektren für vierfach mit mY2B-Sol beschichtete und eines unbeschichteten 1.4922-Substrats nach Temperung bei 500 °C; schwarz: der Ofen-Luft zugewandte Seite (Vorderseite), rot: der Ofen-Luft abgewandte Seite (Rückseite)

Die Auswertung der in Abbildung 47 erhaltenen Peaks zeigt Abbildung 48. Aufgetragen sind darin die mit der Gerätesoftware ermittelten, sowie die über Formel (9) mit den Mittelwerten aller Peaks („Formeldicke“) und die aus der Masse mit einer Dichte von $\rho = 3,65 \text{ g/cm}^3$ errechneten Schichtdicken in nm. Hier zeigt sich der große Fehler, der den Berechnungen aus dem Massezuwachs innewohnt. Der Unterschied zwischen der mit der Gerätesoftware ermittelten Schichtdicke und der Formeldicke beruht zu einem Teil darauf, dass bei der errechneten Variante alle Peaks in das Ergebnis einfließen, die Gerätesoftware erst ab einer Wellenlänge $\lambda = 400 \text{ nm}$ oder mehr nach Peaks suchte. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass der Shimadzu-Algorithmus eine andere Art der Mittelwertbildung impliziert. Bei beiden Ermittlungen der Schichtdicke aus den per UV-vis-Spektrometrie erhaltenen Werten wurde als Brechungsindex $n = 1,5$ angenommen, wie per Ellipsometrie auf einem Si-Wafer ermittelt. Aufgrund der Eindiffusion von Elementen aus dem Substrat in die Schicht, kann sich der Brechungsindex bei der Temperung von beschichteten Metallen erhöhen, so dass geringere Schichtdicken resultierten.

Der mit der Shimadzu-Software ermittelte Mittelwert der Schichtdicke für vier Schichten auf 1.4922-Substraten beträgt $461 \text{ nm} \pm 17 \text{ nm}$.

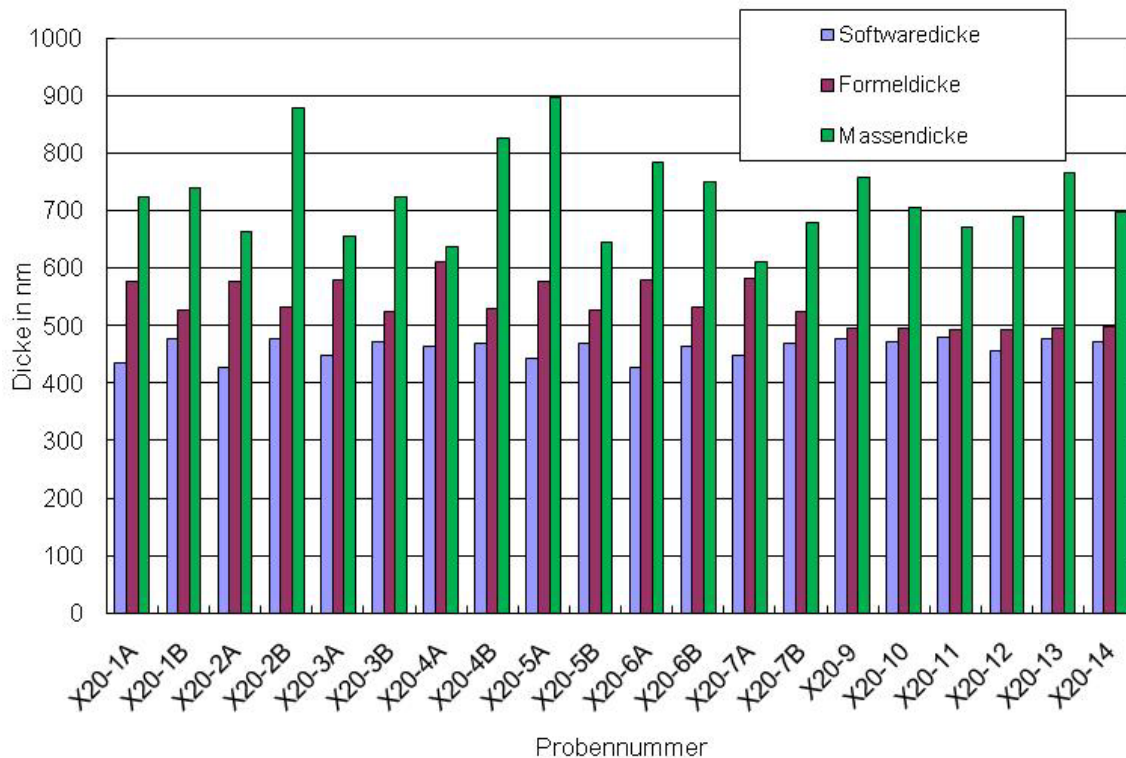


Abbildung 48: Aus UV-vis-Spektroskopie und Wägung erhaltene Schichtdicken für vier mY-Schichten auf 1.4922-Substraten

Der Unterschied zwischen optisch und per Waage gewonnenen Schichtdicken, nimmt mit der Verwendung dickerer Substrate zu. Abbildung A13 zeigt wie in Abbildung 48 die ermittelten Schichtdicken für vier Schichten diesmal auf Inconel-617-Substraten. Verwendet wurde ein mY2B-Sol und ein mY2B-Sol mit 2 mol% Cr. Der mit der Shimadzu-Software ermittelte Mittelwert der Schichtdicke für vier Schichten beträgt $397 \text{ nm} \pm 22 \text{ nm}$. Damit kann auf Inconel-617 von einer konstanten Schichtdicke um $h = 100 \text{ nm}$ pro Schicht in den gemessenen, mittleren Bereichen der Spin-gecoateten Proben ausgegangen werden.

Abbildung A14 zeigt die spektroskopisch und per Wägung ermittelten Schichtdicken auf Inconel-718-Substraten. Die Proben E3, E4 und TS1 bis TS4 wurden vierfach mit mY2B-Sol beschichtet, E1 und E2 sechsfach, E5 und E6 zweifach. Der mit der Shimadzu-Software ermittelte Mittelwert der Schichtdicke für vierfach beschichtete Inconel-718-Substrate beträgt $436 \text{ nm} \pm 22 \text{ nm}$. Die zweifache Beschichtung lässt die UV-vis-Spektroskopie an ihre Grenzen stoßen, da nur noch zwei Extrema zur Berechnung zur Verfügung stehen. Die Abschätzung der Schichtdicke über den Massezuwachs überschätzt auch hier die gemessenen Schichtdicken.

Abbildung 49 zeigt die mit der Gerätesoftware ermittelte Schichtdicke über der Massezunahme der Proben pro Fläche in g/mm^2 . Bei Bewusstsein des Fehlers der Wägung kann der Massezuwachs trotzdem eine Abschätzung über die Anzahl der aufgetragenen Schichten liefern. Sichtbar wird hier nochmals der Unterschied in der gemessenen Schichtdicke bei beidseitig beschichteten Substraten, wobei jedoch in unterschiedlichen Serien Vorder- und Rückseite sich ähnlicher sind als beide Vorderseiten der zwei Serien.

Bei Berechnung der Dichte der Schichten durch Verknüpfung der Werte aus Abbildung 49, ergibt sich ein unrealistischer Wert für die Dichte von $\rho = 7,08 \text{ g}/\text{cm}^3$. Das belegt erneut, dass die hier berücksichtigten Massen zu hoch sind.

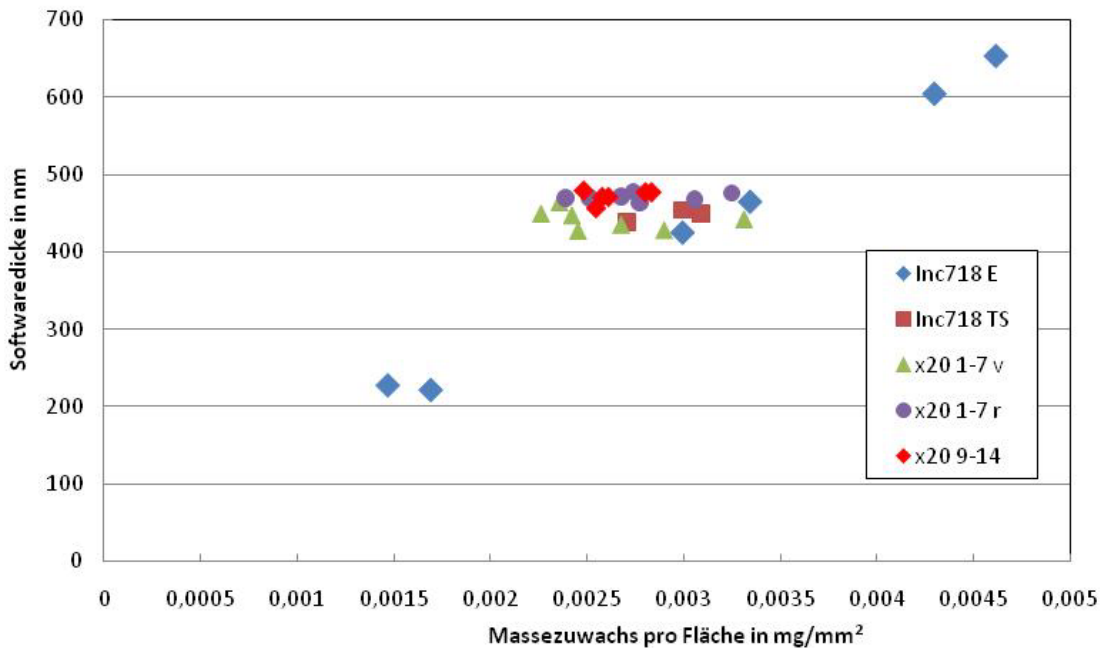


Abbildung 49: Auftragung der per UV-vis-Spektroskopie ermittelten Schichtdicke gegenüber der gemessenen Masse pro beschichteter Fläche

Zusätzlich ergaben sich per TEM noch die in Tabelle 14 dargestellten Schichtdicken. Zu beachten ist hierbei die andere Wärmebehandlung der Schichten als bei den zuvor erläuterten. Bei den ohne PVP-Zusatz hergestellten Proben weisen die Einzelschichten trotzdem eine Dicke von $h = 100 \text{ nm}$ auf. Die Zugabe von PVP zu den Solen führte erwartungsgemäß zu dickeren Schichten.

Tabelle 14: Per TEM ermittelte Schichtdicken

Substrat und Höchsttemperatur der Auslagerung	Zahl der Einzelschichten	Dicke in μm
Inc718 500°C	4	0,6
1.4301 800°C (+PVP)	5	1,0
1.4922 Probe 1 500 °C	4	0,5
1.4922 Probe 2a 500 °C	4	0,4
1.4922 Probe 2b 500 °C	4	0,4

4.4.3 Erscheinungsbild der Beschichtung

Abbildung 50 zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Oberfläche einer Inconel-617-Probe zu verschiedenen Stadien des Beschichtungsprozesses: Vor der Behandlung das reine Substrat (a), nach Aufbringung von vier Schichten mit mY2B-Sol und jeweiliger Temperung bei 350 °C (b) und abschließend nach der Auslagerung bei 800 °C für 0,5 h (c). Die Unebenheiten setzten sich in der Beschichtung fort und sorgten schon nach der viermaligen Temperung bei 350 °C für bevorzugte Stellen an denen Substratkomponenten an die Oberfläche austraten. Diese Stellen wurden nach der Wärmebehandlung bei 800 °C noch stärker sichtbar.

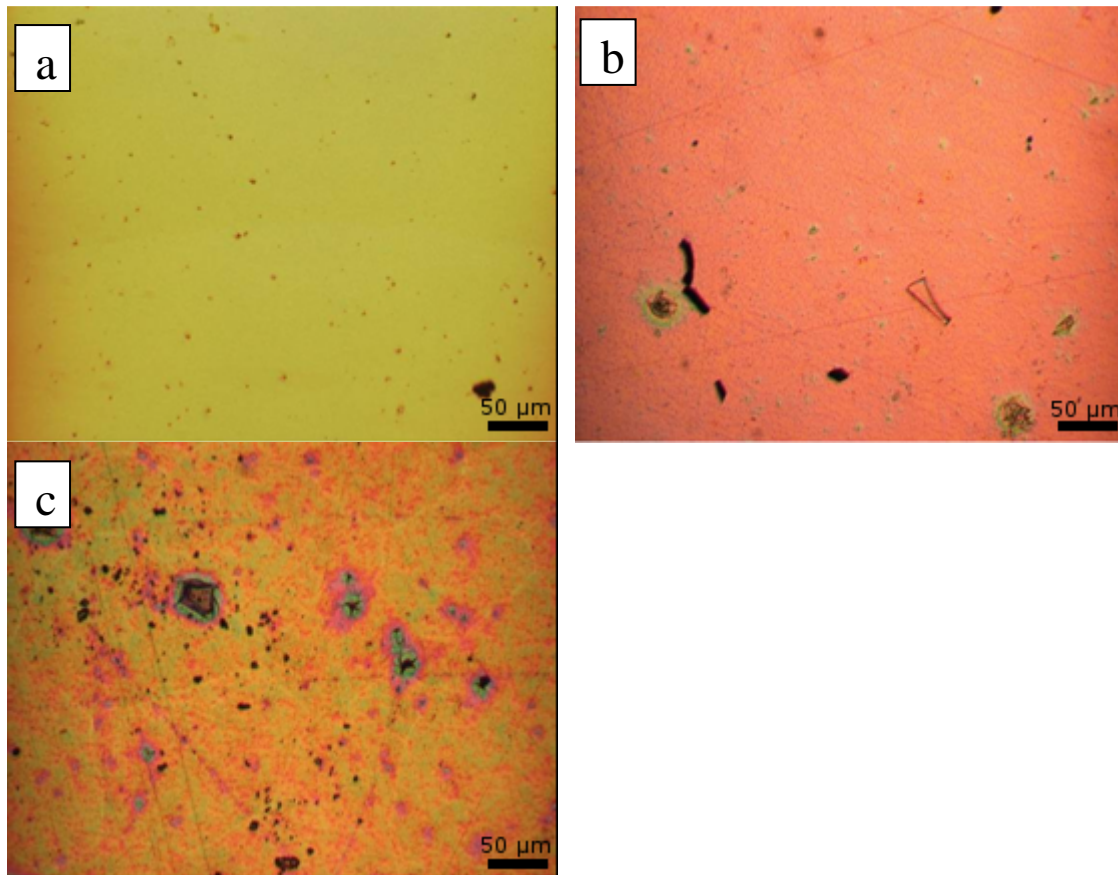


Abbildung 50: Lichtmikroskopische Aufnahme des polierten Inconel-617- Substrats (a), nach Aufbringung von vier Schichten mit mY2B- Sol und jeweiliger Temperung bei 350 °C (b) und nach der Auslagerung bei 800 °C für 0,5 h (c)

Als kritisch für die Beschichtung erwiesen sich zu starke Vertiefungen in den polierten Substraten. In die unter 4.3.1 beschriebenen Löcher läuft zuviel Sol, das aufgrund seiner Schwindung während der Trocknung reißt. Abbildung 51 zeigt eine solche Stelle. Das dort erstellte EDX-Spektrum ergab keine Elemente des Substratmaterials, gleichbedeutend damit, dass an dieser Stelle eine vergleichsweise dicke Al_2O_3 -Schicht vorliegt.

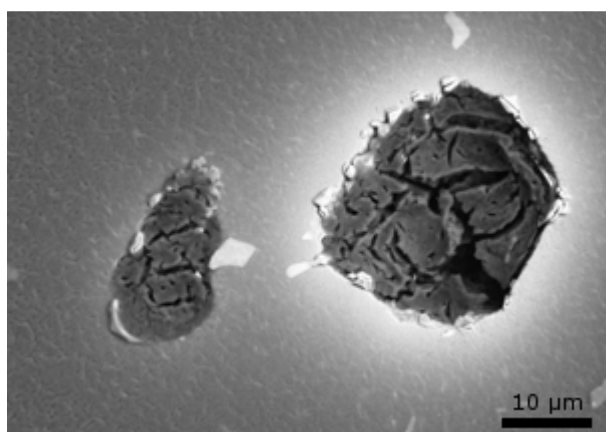


Abbildung 51: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Sol vollgelaufenen Kraters nach der Temperung

Die Auswirkung zu dicker Schichten zeigt Abbildung 52 für den Fall erhöhter Feststoffkonzentrationen. Die Zugabe von mY-Xerogel zu einem mY-Sol führte im Falle von daraus resultierenden Feststoffgehalten über $c_F = 20\%$ zu großen Rissen durch die das

Substrat erkennbar war (Abbildung 52a). Feststoffgehalte von $c_F = 16\%$ führten bei der Temperung auf der Heizplatte bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ebenfalls zu Rissen, diese äußerten sich jedoch in einem feineren Muster (Abbildung 52b).

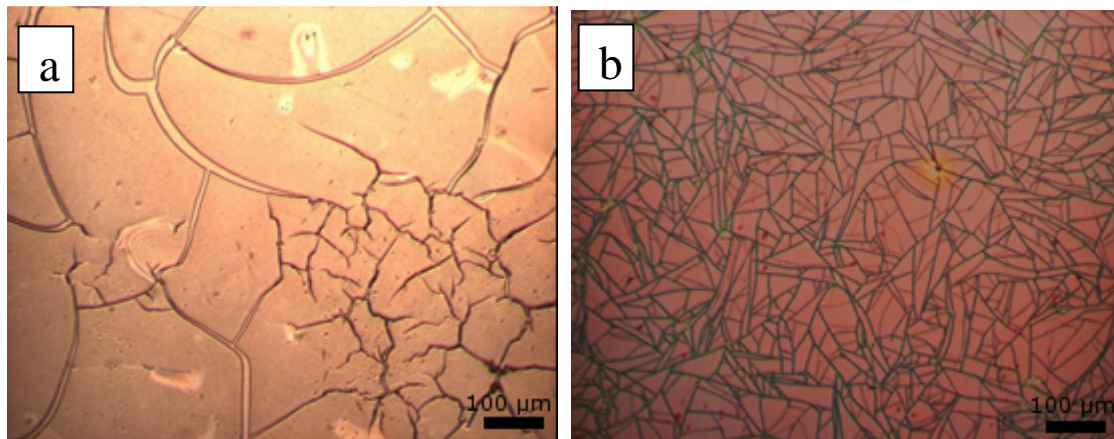


Abbildung 52: Grobes Rissmuster bei Beschichtungen aus mY-Solen die mit Xerogel auf $c_F = 20\%$ gebracht wurden (a), feines Rissmuster bei resultierendem $c_F = 16\%$ (b)

Bei der Beschichtung von drei Inconel-718-Substraten mit zwei, vier und sechs mY2B-Schichten ist ebenfalls die Oberflächengüte des Substrats ein entscheidender Faktor für die Schichtqualität. Nach der Temperung für 0,5 h bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ scheinen die Körner und Kratzer im unterliegenden Substrat auch nach mehreren mY-Schichten durch. Die vielen kleinen im Lichtmikroskop ringförmig erscheinenden Fehler wurden nach mehreren Beschichtungsvorgängen weniger dafür aber größer (Abbildung A15).

Eine Besonderheit der Cr^{3+} dotierten mY-Sole zeigte sich im Einfluss des Luftzutritts während des Ausbrands und der Temperung. Abbildung 53 zeigt die Aufnahmen eines mit $5\text{mol}\%$ Cr^{3+} dotierten mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats nach der Temperung für 0,5 h bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Auf der oben liegenden Seite sind die einzelnen Körner durch die Schicht zu erkennen (Abbildung 53a). Der Farbwechsel in der Mitte der Abbildung beruht auf einem Beschichtungsfehler, an dieser Stelle wurde eine Schicht weniger aufgetragen. Die Schicht, die auf der Korundplatte lag und damit einen verringerten Luftaustausch hatte (Rückseite), scheint sich entweder durch Rissbildung in verschiedenen Höhen zu befinden oder es fand eine Auftrennung in verschiedene Phasen mit unterschiedlichen Cr-Gehalten statt (Abbildung 53b).

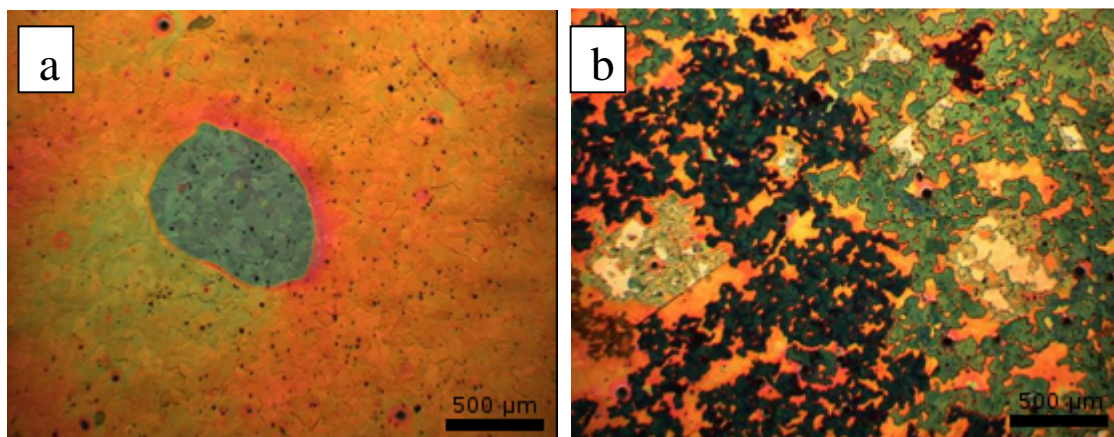


Abbildung 53: Lichtmikroskopische Aufnahme eines beidseitig mit mY2B-Sol mit $5\text{mol}\%$ Cr^{3+} beschichteten Inconel-718-Substrats; a: Seite mit Ofen-Luft (Vorderseite), b: Seite zur Korundplatte (Rückseite)

Eine mögliche negative Auswirkung bei der Verwendung von oberflächenaktiven Stoffen ist in Abbildung 54 sichtbar. Nach der Aufbringung der Schicht aus mY-Sol mit 0,26 m% T80 auf ein 1.4301-Substrat stellte sich ein Oberflächenspannungsgefälle ein. Es trat durch den Marangoni-Effekt, wie in 2.2 beschrieben, eine Inselbildung auf.

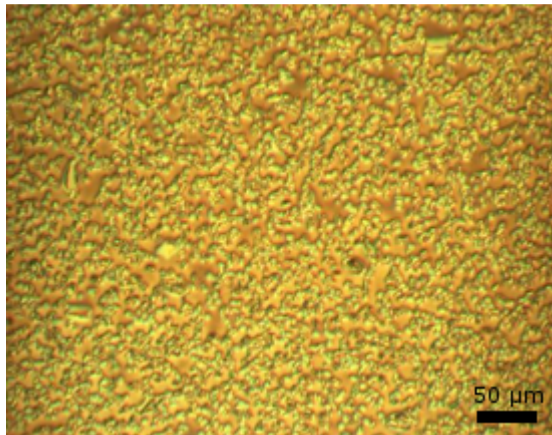


Abbildung 54: Inselbildung durch den Marangoni-Effekt bei der Beschichtung eines 1.4301-Substrats mit mY-Sol mit 0,26 m% T80

4.4.4 Röntgenrefraktionstopographie

Die Rohdaten der Messung in Form einer 2D-Falschfarbendarstellung gibt Abbildung A16 wieder. Es sind die Zählraten pro 3 Sekunden Integrationszeit in Abhängigkeit der Probenposition des Transmissions- (Abbildung A16 oben links) sowie des Refraktionskanals (Abbildung A16 oben rechts) dargestellt. Die Farbskala reicht von dunkelblau (niedrige Zählrate) bis rot (hohe Zählrate). Um die geringen Unterschiede sichtbar zu machen, wurde die Skala jeweils im Bereich der maximalen Zählrate stark gespreizt. In Abbildung A16 unten sind die entsprechenden Mittelwerte der Zählraten über den jeweiligen Probenbereich mit ihrer Standardunsicherheit graphisch wiedergegeben. (Die Standardabweichung der Einzelmessung (Bildpunkt), die nicht in Abbildung A16 dargestellt ist, lag im Bereich des statistischen Fehlers der Zählrate). Die Proben können als homogen angesehen werden. Bei den Referenzproben (Al h und Al v) wurde der jeweilige Mittelwert aus 130 Bildpunkten (ca. 24 mm^2), bei den beschichteten Al-Folien (MF1 und MF2) aus 250 Bildpunkten (ca. 45 mm^2) ermittelt.

Im Rahmen der Standardunsicherheit liefern die beiden Referenzproben im Transmissions- und Refraktionskanal unabhängig von ihrer Orientierung identische Messergebnisse. Die untersuchten Beschichtungen hingegen unterscheiden sich im Ergebnis der Messungen.

Abbildung 55 oben links zeigt den aus der Durchstrahlungslänge d (für alle Proben als gleich angenommen) und der Absorption μ berechneten linearen Absorptionskoeffizienten $\mu \cdot d$ für jeden gemessenen Bildpunkt. Abbildung 55 unten links gibt für die korrespondierenden Proben den jeweiligen Mittelwert von $\mu \cdot d$ graphisch wieder, nachzulesen in Tabelle 15. Die Proben MF 1 und MF 2 zeigen voneinander unterscheidbare und deutlich größere Werte für $\mu \cdot d$ als die Referenzproben. D.h. die Beschichtungsdicke oder -dichte war für MF 1 und MF 2 messbar unterschiedlich, wobei MF 1 den höheren Wert aufwies.

Abbildung 55 unten rechts und Tabelle 15 zeigen die aus der Transmissions- und Refraktionsmessung berechnete innere Oberfläche pro Bildpunkt der Proben in willkürlichen Einheiten. Da es hier nur um vergleichende Messungen ging, wurde auf eine Kalibrierung mit einer Referenzprobe bekannter innerer Oberfläche verzichtet. Die Werte für MF 1 und MF 2 sind auch hier wie erwartet messbar größer als bei den unbeschichteten Al-Folien. Der

Unterschied bezüglich der inneren Oberfläche fiel im Vergleich zu $\mu \cdot d$ jedoch nicht so stark aus. Die Probe MF 2 wies den größeren Wert für die innere Oberfläche auf.

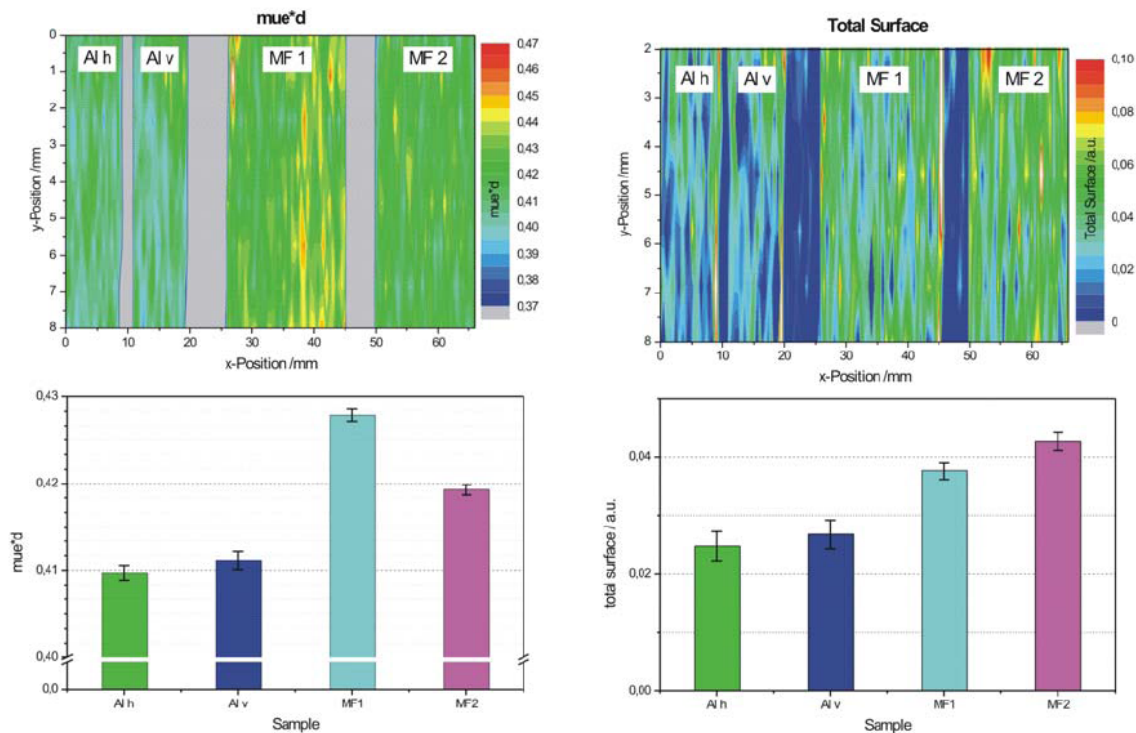


Abbildung 55 oben: 2D-Falschfarbendarstellung der Absorption- ($\mu \cdot d$, links) und inneren Oberfläche (rechts) der gemessenen Proben. Unten: Mittelwerte der jeweiligen Probenbereiche aus den 2D-Messungen.

Tabelle 15: Per Röntgentransmissions- und –Refraktionsmessung erhaltene lineare Absorption und innere Oberfläche von Al-Folie und mit mY2B-Sol beschichteten Al-Folie

Probe	lin. Absorption $\mu \cdot d$ in willkürlichen Einheiten	std. Unsicherheit in %	innere Oberfläche in willkürlichen Einheiten	std. Unsicherheit in %
Al h	0,410	0,2	0,025	10
Al v	0,411	0,2	0,027	9
MF 1	0,428	0,2	0,038	4
MF 2	0,419	0,1	0,043	4

4.4.5 Elektrische Impedanz-Spektroskopie (EIS)

Abbildung 56 zeigt ausgewählte Proben nach der Untersuchung per EIS. Die Proben Nummer 20 bis 31 bestehen aus 1.4301, 2S und 6S aus Inconel-718. Die auch nach der EIS-Untersuchung immer noch glänzende Oberfläche der unbeschichteten Probe 20 beruht auf der bei für „nichtrostenden“ Stahl typischen dünnen Cr_2O_3 -Schicht, die nur mikroskopisch erkennbar geschädigt wurde. Bei der unbeschichteten und bei 600 °C oxidierten Probe 31 ist die makroskopisch sichtbare Schädigung am höchsten. Die entstandene Oxidschicht ist durchbrochen von Korrosionsprodukten. Bei den beschichteten Proben ist mit bloßem Auge kein Unterschied zu ihrem Erscheinungsbild vor der EIS -Untersuchung feststellbar.



Abbildung 56: Makroskopische Ansicht der per EIS getesteten Proben. Probennummer 20 bis 31: Substrate aus 1.4301 davon 20 (poliert) und 31(oxidiert) unbeschichtet, die übrigen vierfach beschichtet; 2S und 6S: zwei- bzw. sechsfach beschichtete Substrate aus Inconel-718

Abbildung 57 zeigt lichtmikroskopische Ansichten von Probe 23 aus Abbildung 56 vor (a) und nach (b) der ersten Korrosion bzw. vor (c) und nach (d) der Korrosion nach der Auslagerung bei 600 °C. Das ungleichmäßige Profil der letzten Schicht wurde durch die anschließenden Schritte nicht nachweisbar verändert.

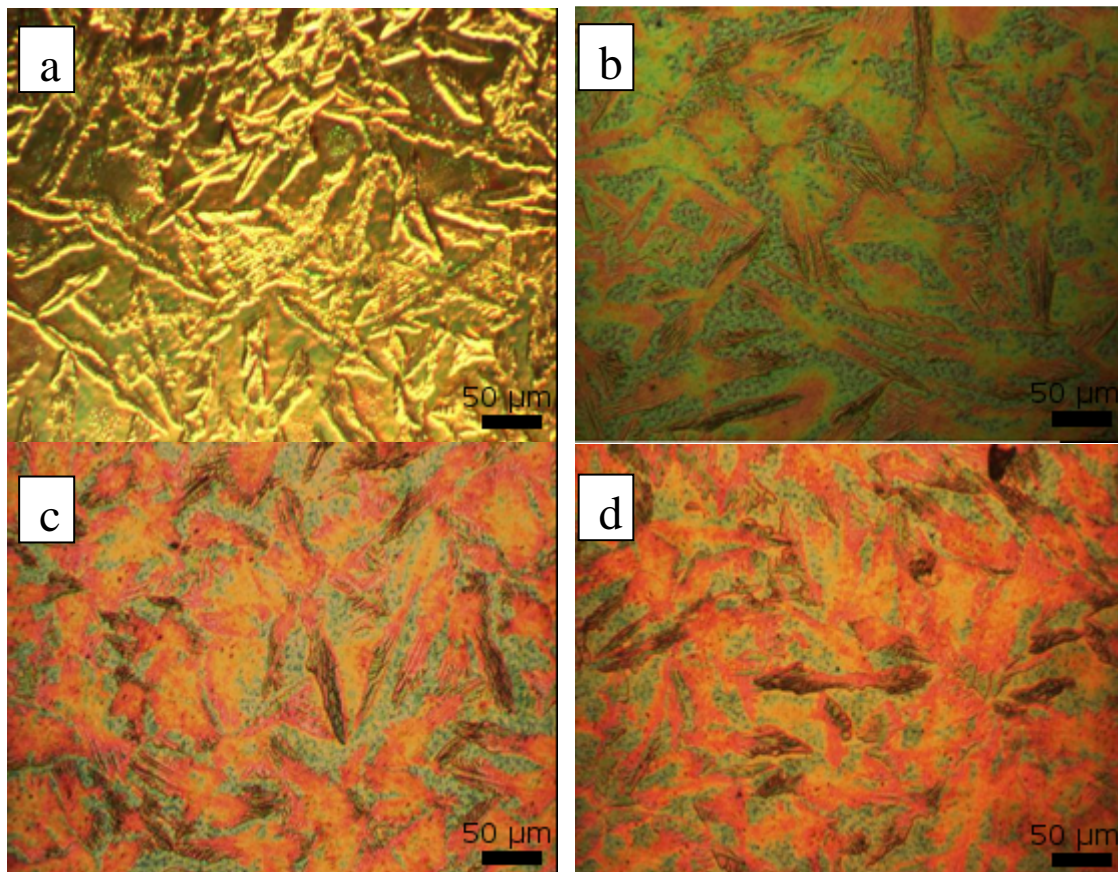


Abbildung 57: Lichtmikroskopische Aufnahme eines vierfach mit mY-Sol beschichteten 1.4301-Substrats vor (a) und nach (b) der ersten EIS-Untersuchung bzw. vor (c) und nach (d) der Korrosion nach der Temperung bei 600 °C

Die lichtmikroskopischen Ansichten von Probe 28 aus Abbildung 56 vor und nach der Korrosion nach der Temperung bei 600 °C zeigen eine leichte Veränderung der Oberfläche. Durch die Korrosion entstand an der Oberfläche eine fadenförmige Struktur (Abbildung A17).

Abbildung 58 zeigt lichtmikroskopische Ansichten von Probe 31 aus Abbildung 56 vor (a) und nach (b) der Korrosion nach der Temperung bei 600 °C. Die unbeschichtete Probe wies nach der Temperung eine zweifarbige Strukturierung der Oberfläche auf. Nach der Korrosion war die Oberfläche stark zerklüftet und die oberen Schichten abgeplatzt.

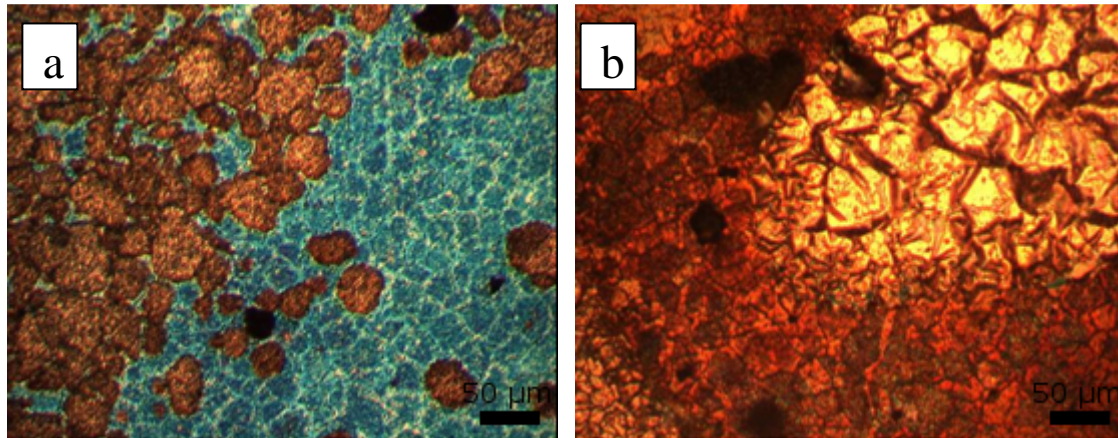


Abbildung 58: Lichtmikroskopische Aufnahme eines bei 600°C oxidierten 1.4301-Substrats vor (a) und nach (b) der EIS-Untersuchung

Die EIS bietet die Möglichkeit der Messung und Auswertung der Phaseninformation zwischen Strom und Spannung. Der daraus resultierende Wechselstromwiderstand, die Impedanz $Z(\omega)$ kann auf zwei Arten dargestellt werden: über den Impedanzbetrag $|Z|$ und den Phasenwinkel Φ ($Z(\omega) = |Z| e^{j\Phi}$) oder über den Real- und Imaginärteil der Impedanz ($Z(\omega) = |Z|\cos(\Phi) + j |Z|\sin(\Phi)$). Zur Veranschaulichung der erhaltenen Werte können diese entweder als Bodediagramm oder als Nyquist-Plot gefittet werden. Das Bodediagramm besteht aus zwei Teilen und zeigt den Impedanzbetrag und den Phasenwinkel als Funktion der Frequenz. Der Nyquist-Plot ist die Darstellung der Impedanzvektoren in der komplexen Zahlenebene mit der Frequenz als Parameter.

Zur Charakterisierung der gemessenen Proben wird anschließend ein Ersatzschaltbild gesucht, das die ermittelten Werte am besten anfitet und für das die Impedanzen als Funktion der Frequenz berechenbar sind.

Den Ausgangspunkt bildet die Parallelschaltung von Kondensator und ohmschen Widerstand R_2 in Reihe mit einem weiteren Widerstand R_1 , die sogenannte Randles-Schaltung. Dies ergibt im Nyquist-Plot einen um R_1 auf der Achse des Realwiderstandes verschobenen Halbkreis (Abbildung A18).

Im Realfall tritt jedoch kein Kreis auf, sondern ein gedrückter Halbkreis. Um dieses non-ideale Verhalten von Schutzschichten zu beschreiben, wird die Kapazität der Schichten oft mittels constant phase element (CPE) beschrieben [Ram90]. Dessen Impedanz Z_{CPE} sich zu

$$Z_{CPE} = Z_{dl}(j\omega)^{-\alpha} \quad (12)$$

ergibt. Der Exponent α ist geringer als eins. Auch wenn viele Theorien über die Deutung von α existieren (Oberflächenrauheit, "leckender" Kondensator, nonuniforme Spannungsverteilung, etc.), wird α meist nur als empirische Konstante ohne reale physikalische Basis definiert.

Auch in dieser Arbeit wurde auf ein CPE zurückgegriffen, so dass die Messergebnisse mit dem in Abbildung 59 gezeigten Ersatzschaltbild gefittet werden konnten. Dabei steht R_1 für den Widerstand in der Lösung. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit der NaCl-Lösung ist dieser

sehr gering [Ruh06]. R_p entspricht dem Durchtritts- oder Polarisationswiderstand eines Korrosionsprozesses am beschichteten Substrat (als Arbeitselektrode geschaltet).

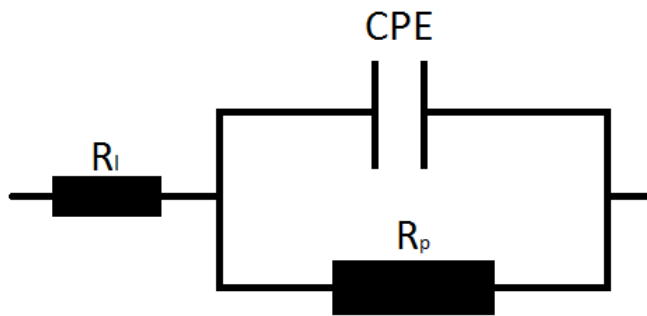


Abbildung 59: Verwendetes Schaltbild mit constant phase element

Die Testung von reinen 1.4301-Substraten ergab nahezu identische Messergebnisse zu den theoretisch per CPE-Schaltbild erzielbaren Werten. Abbildung 60 zeigt den Fit für ein unbeschichtetes, poliertes 1.4301-Substrat. Im weiteren Verlauf ist immer links der Bode-Plot und rechts der dazugehörige Nyquist-Plot abgebildet.

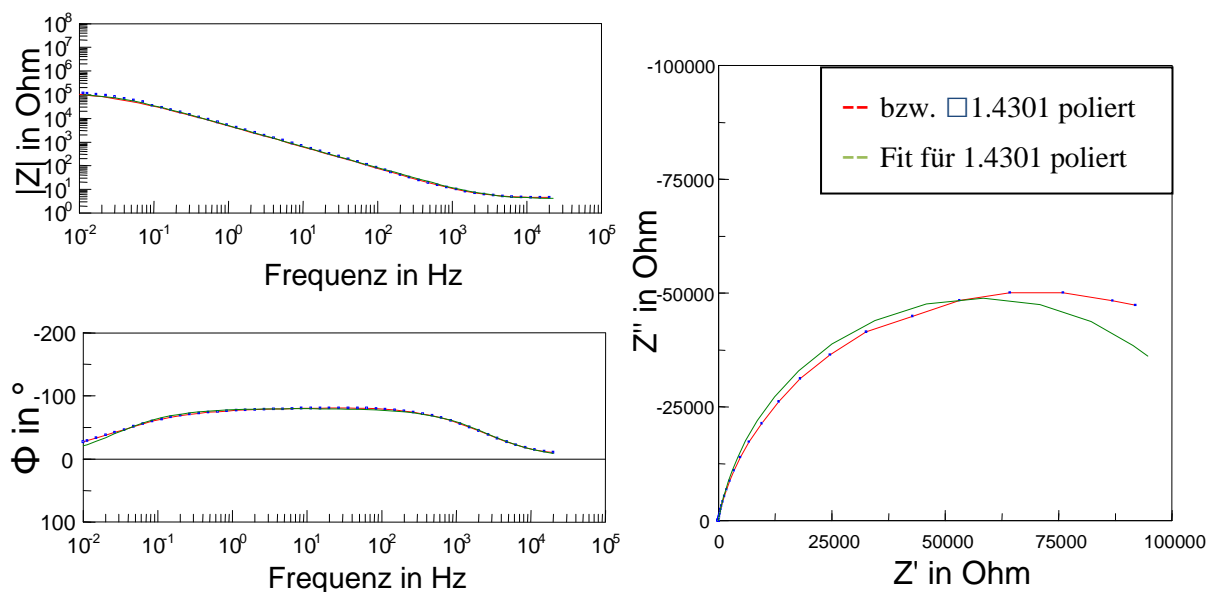


Abbildung 60: Impedanzspektren im Bode-Plot und Nyquist-Plot für ein poliertes 1.4301-Substrat.

Das Messergebnis für ein vierfach mit mY-Sol beschichtetes 1.4301-Substrat, das zuvor schon einmal per EIS getestet und danach vor der zweiten Messung bei 600 °C ausgelagert wurde, weicht von dem in Abbildung 60 sichtbaren in seiner Form ab. Die im Nyquist-Plot aufgetragene Gerade mit positiver Steigung markiert den Beginn der durch das CPE-Element modifizierten Kreisgleichung. Durch den hohen Durchtrittswiderstand R_p der Schichten liegt der zweite Schnittpunkt der Kreisgleichung mit dem Realteil der Impedanz ($R_l + R_p$) außerhalb des Bildbereichs des Nyquist-Plots. Messergebnis und den dazugehörigen Fit zeigt Abbildung A19.

Abbildung 61 zeigt zwei unterschiedlich lange in der NaCl-Lösung gelagerte vierfach mit mY-Sol beschichtete 1.4301-Substrate zusammen mit der unbeschichteten Probe aus Abbildung 60. Klar erkennbar sind die um 10^2 höheren Impedanzbeträge der beschichteten Substrate.

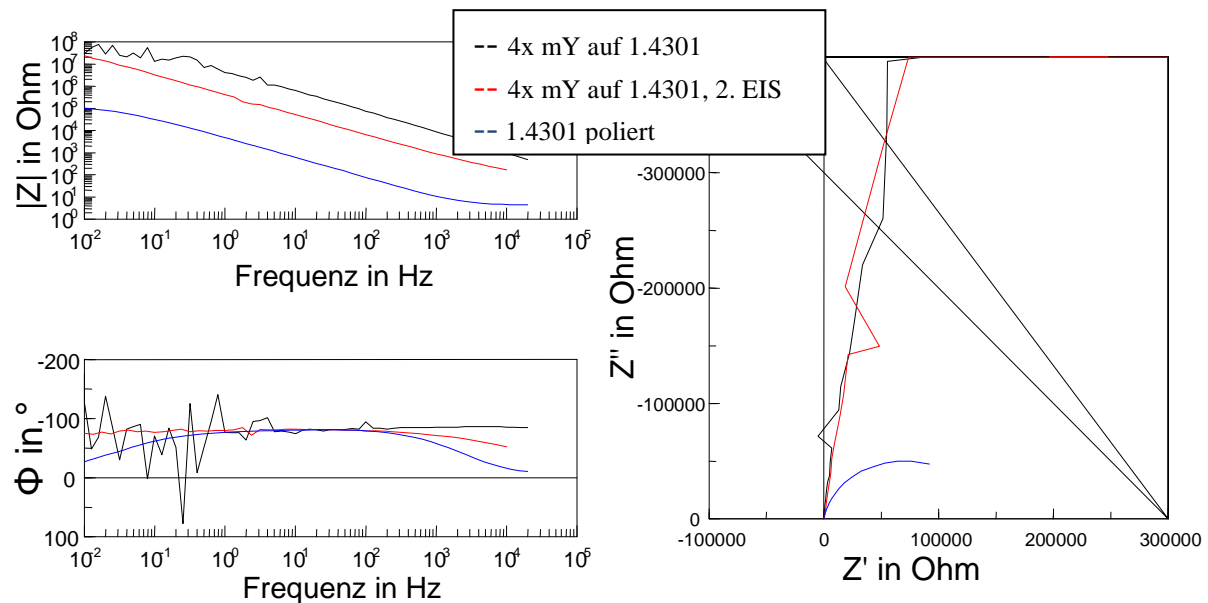


Abbildung 61: Impedanzspektren im Bode-Plot und Nyquist-Plot für zwei vierfach mit mY-Sol beschichtete und ein poliertes 1.4301-Substrat.

Werden die Plots für vierfach mit mY-Sol beschichtete 1.4301-Substrate getestet nach der Herstellung (Probennummer 23), nach der Langzeitauslagerung bei 600 °C (29) und nach erster EIS und Langzeitauslagerung (23) zusammen mit einem unbeschichteten 1.4301-Substrat nach vorheriger Langzeitauslagerung (31) verglichen, so ist der hohe Unterschied zwischen beschichteter und unbeschichteter Probe erkennbar. Die Auslagerung bei 600 °C und die vorangegangene elektrochemische Untersuchung ergeben in der graphischen Auftragung keine signifikanten Unterschiede (Abbildung A20).

Den Verlauf der Polarisationswiderstände für zwei-, vier- und sechsfach mit mY-Sol beschichtete Inconel-718-Substrate (Wärmebehandlung bei 800 °C) und einer polierten, unbeschichteten Inconel-718-Probe zeigt Abbildung A21. Dabei ergeben dickere Schichten den geringsten Widerstand der beschichteten Substrate. Im Vergleich zu der unbeschichteten Probe, sind die Kurvenverläufe der beschichteten Prüfkörper, besonders im Bode-Plot, nahezu identisch.

Die Mittelwertbildung über die stark streuenden Polarisationswiderstände der untersuchten 1.4301-Proben zeigt Abbildung 62. Der vergleichsweise stark abfallende Wert bei 24 II beruht auf einer Leckage im System. Für Probe 23 und 25 fällt ein Absinken der Polarisationswiderstände nach der Temperaturbehandlung (Zusatz „II“) auf. Die zuerst polierten und dann getemperten Proben zeigen den geringsten Polarisationswiderstand (Bezeichnung „unbeschichtet“).

Abbildung 63 und Tabelle A5 zeigen die erhaltenen Polarisationswiderstände für die zwei, vier und sechsfach beschichteten Inconel-718-Substrate zusammen mit einer unbeschichteten Probe geordnet nach der Zeit in der Messlösung in Stunden. Alle beschichteten Proben weisen Widerstände von $R_p \sim 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ oder höher auf, während das unbeschichtete Substrat bei $R_p < 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ liegt. Durch die beinahe isolierenden Eigenschaften der Schichten schwanken die Werte stark (s.u.).

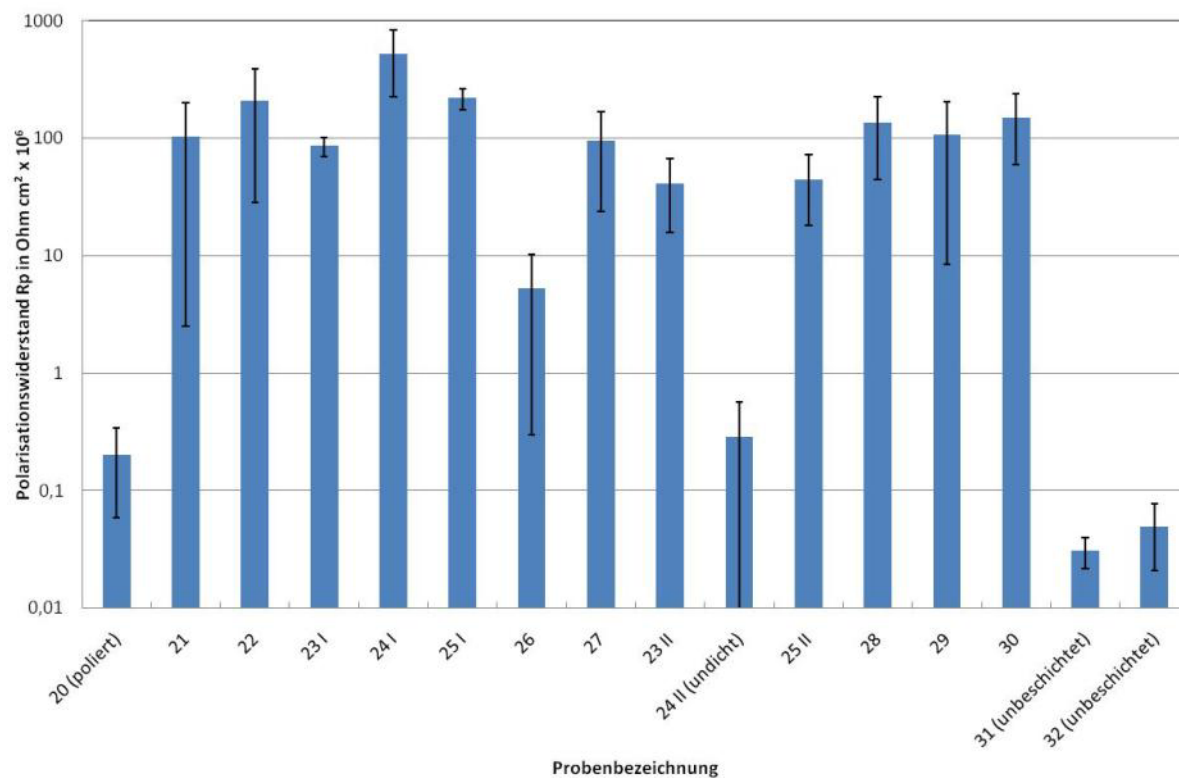


Abbildung 62: Über die Auslagerzeit gemittelte Polarisationswiderstände R_p der 1.4301-Proben

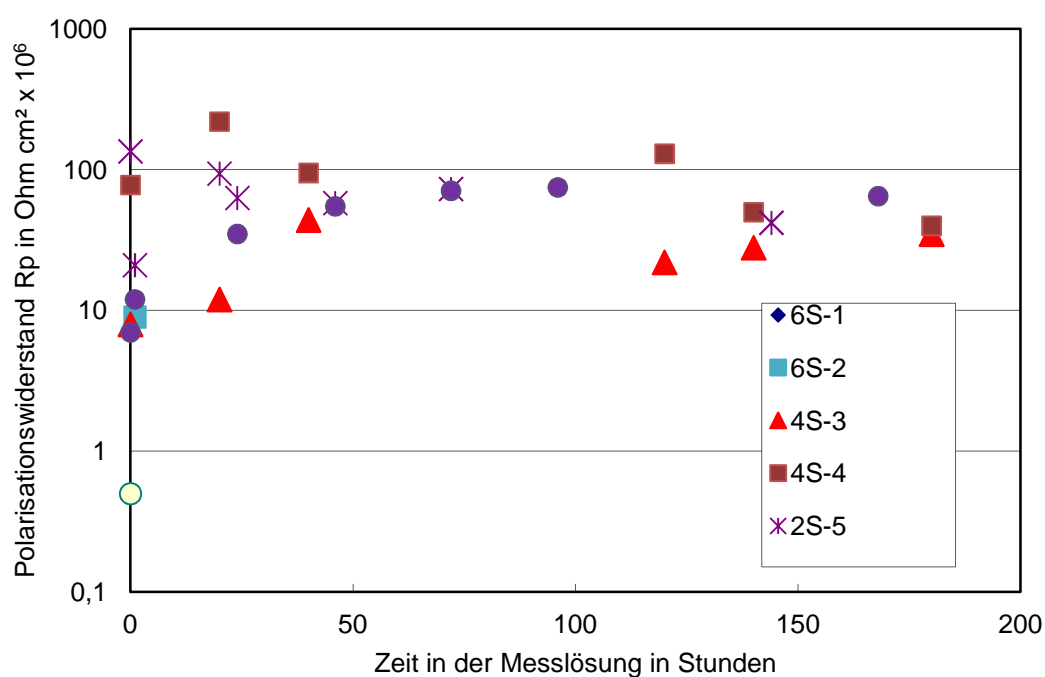


Abbildung 63: Polarisationswiderstände für die zwei, vier und sechsfach beschichteten Inconel-718-Substrate zusammen mit einer unbeschichteten Probe geordnet nach der Verweilzeit in der Messlösung in Stunden

4.4.6 Haftung und mechanische Eigenschaften der Schichten

Die Aussagen über die Haftung der Schichten an den Substraten sind immer von der Prüfmethode, d.h. der Art der mechanischen Belastung, abhängig. Die mit nur einer Methode erhaltenen Ergebnisse können somit nicht verallgemeinert werden. Daher wurde im Folgenden die Belastbarkeit der Beschichtungen durch eine Mehrzahl von Tests dokumentiert.

Ultraschallbelastung

In Tabelle A6 sind alle in der Ultraschallwanne belasteten Proben getrennt nach Substrat, Beschichtung und Temperaturbehandlung aufgelistet. Der absolute Masseverlust nach einer Maximalzeit t wurde auf den Massezuwachs der Proben nach der Temperung der Beschichtung bezogen und als „angenommener Schichtverlust in m% der Beschichtung“ ausgewiesen.

Abbildung 64 zeigt die Masseänderung von SC16- und 1.4922-Substraten von den mehrfachen Beschichtungsschritten über die Temperung bis zu den Wägeintervallen nach der Belastung per Ultraschall. Dabei ist zu berücksichtigen, dass SC16 nach der Wärmebehandlung bei 1100 °C einen starken Masseanstieg durch die Oxidation der Proben aufweist. Insgesamt fällt damit der prozentuale Verlust gegenüber den unbeschichteten Proben geringer aus. Wird die Masseänderung während der Ultraschallbelastung aufgetragen, zeigt sich allerdings immer noch eine verbesserte Haftung bei den bei 1100 °C getemperten Proben (Abbildung 65).

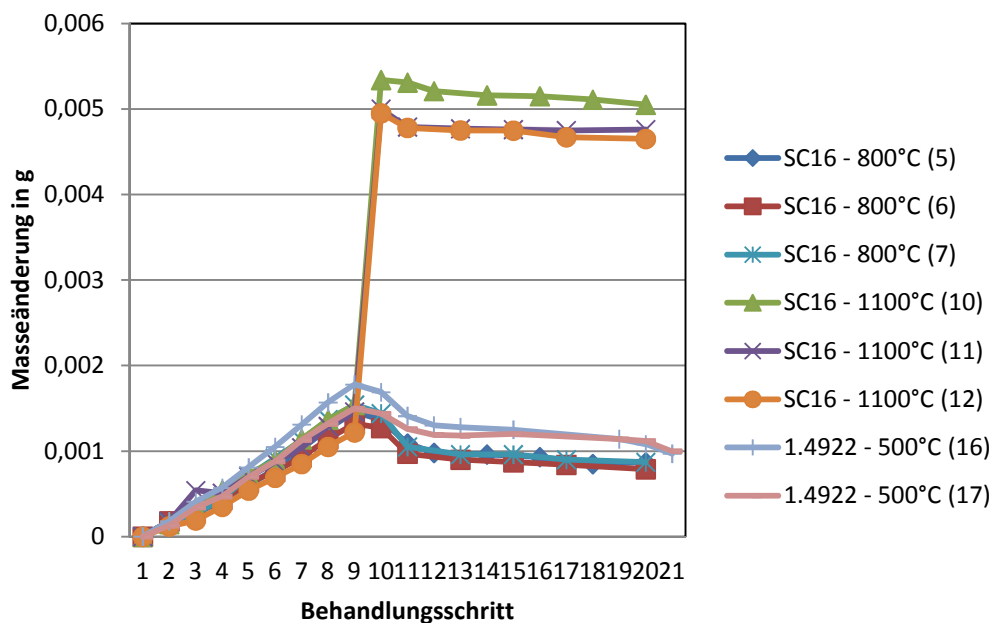


Abbildung 64: Masseänderung von SC16- und 1.4922-Substraten von der Beschichtung über die Temperung bis zur Lagerung im Ultraschallbad, die Klammern in der Legende beziehen sich auf die in Tabelle A6 verwendeten Probennummern

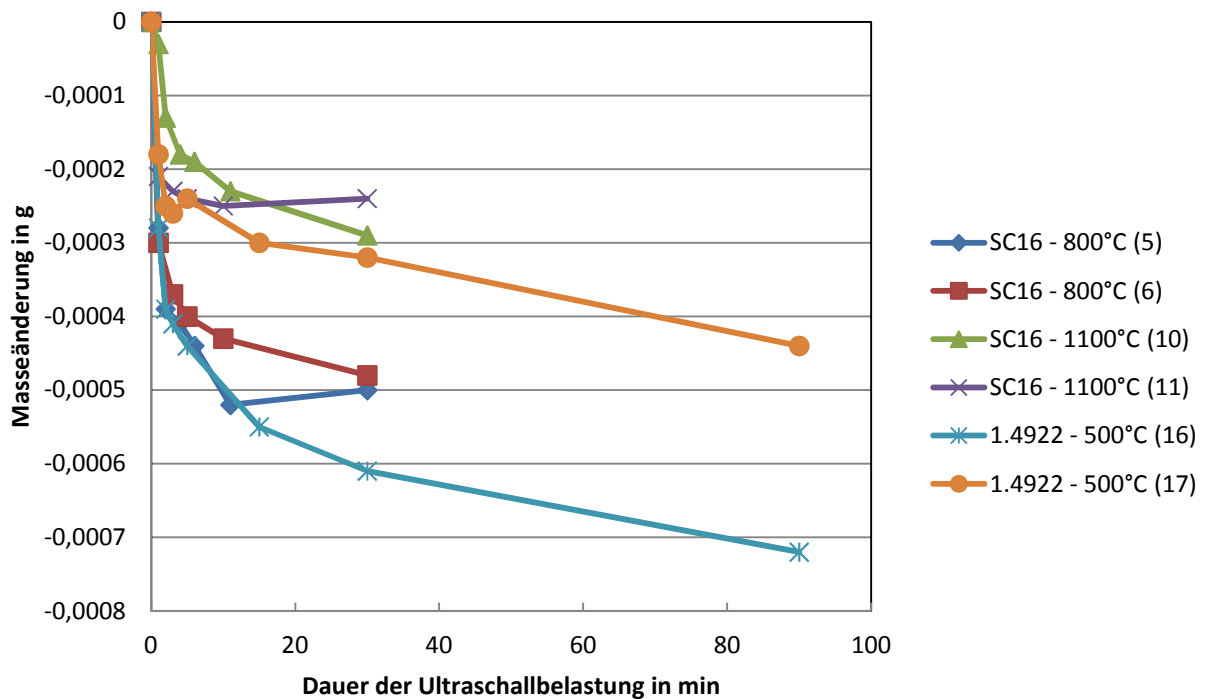


Abbildung 65: Masseänderung durch Ultraschall von beschichteten Substraten, die Klammern in der Legende beziehen sich auf die in Tabelle A6 verwendeten Probennummern

Allen Beschichtungen mit Böhmit-Sol-Korund-Suspension (BSKS) kann ein schnelleres Versagen als den reinen Solschichten nachgesagt werden. Beispielsweise war bei einer Beschichtung von SC16 mit mY/BSKS mit einer Wärmebehandlung von 500 °C innerhalb von Minuten mehr als die Hälfte der ursprünglichen Masse der Schicht abgetragen.

Es zeigt sich erst eine ausreichende Haftung zwischen Substrat und Schicht, wenn die Temperatur hoch genug war um eine diffusive Verbindung zu bilden. Beim Stahl 1.4922 und bei Inconel-718 ist bereits nach einer Wärmebehandlung bei 500 °C eine gute Schichthaftung gegeben. Diese Schichten haften auch besser als die auf der Legierung SC16 nach Wärmebehandlung bei 800 °C erhaltenen. Dies ließ sich dadurch belegen, dass die Ultraschallbehandlung bis zu einem relevanten Gewichtsverlust länger dauerte. Werden Schichten auf SC16-Proben bei 1100 °C getempert, zeigt sich an der Oberfläche eine Einfärbung der Schicht durch Chrom/Titan. Durch diese Durchwanderung der Schicht ist die Haftung verbessert.

Die hier hauptsächlich untersuchten Beschichtungen mit mY-Sol weisen in Tabelle A6 ebenfalls hohe Masseverluste bezogen auf die Schichtmassen auf, was sich aber bei Untersuchung der Proben unter dem Lichtmikroskop relativiert. Die durch das Spin-coating herbeigeführte überhöhte Ansammlung von Sol an den Rändern führt hier zu gesprungenen, leichter ablativen Schichtbestandteilen. Bei Belastung mittels Ultraschall werden diese bevorzugt abgetragen, so dass eine wirkliche Abschätzung des Schichtwiderstands gegenüber mechanischer Belastung nur in der Mitte der Proben getroffen werden kann. In Abbildung 66 werden die entstandenen Oberflächen von Beschichtungen mit BSKS nach Wärmebehandlung bei 800 °C auf SC16 (links, Probennummer 20 in Tabelle A6) und nach 1100 °C auf Inconel-617 (rechts, Probennummer 21 in Tabelle A6) verglichen. Nach acht Minuten US-Belastung zeigte sich das einzelne Ablösen der zwei aufgetragenen Schichten bei SC16. Die 1100 °C-Variante versagte durch das Abblättern kleinerer Fragmente. Auch wenn, wie in Tabelle A6 ersichtlich, nur ein vergleichsweise geringer Masserückgang zu verzeichnen war, war die Schädigung der Beschichtung nach acht Minuten schon mit bloßem Auge zu erkennen.

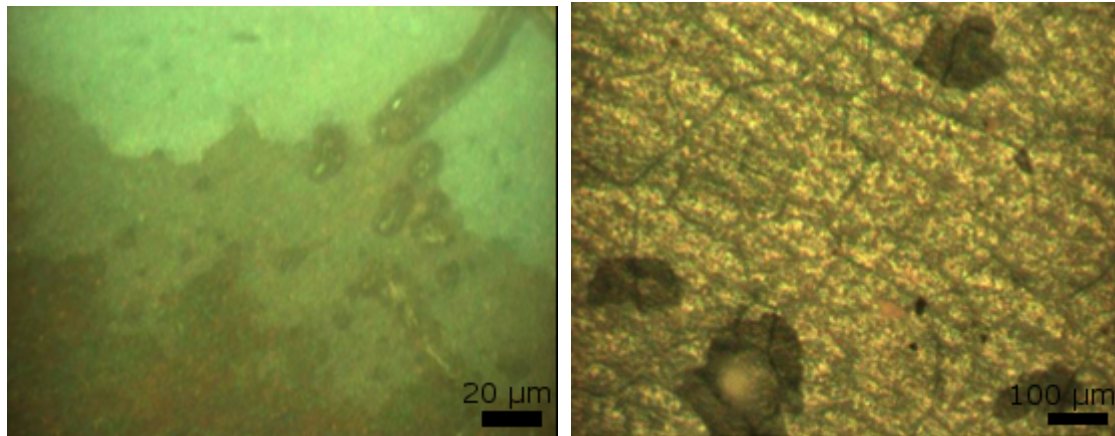


Abbildung 66: Lichtmikroskopische Aufnahme von zweifach mit BSKS beschichteten und wärmebehandelten Proben nach achtminütiger Belastung im Ultraschallbad. Links: SC16, Wärmebehandlung bei 800 °C (d.h. Proben 20 in Tabelle A6), rechts: Inconel-617-Substrat nach Wärmebehandlung bei 1100 °C (d.h. Probe 21 in Tabelle A6).

Die vierfache mY2B-Beschichtung auf 1.4922-Substrat mit Temperung bei 500 °C wies nach der zehnfachen Belastungszeit wie bei den mit BSKS beschichteten Proben ebenfalls eine sichtbare Veränderung der Oberfläche auf, jedoch konnten im Lichtmikroskop keine Abplatzungen wie bei den obigen Abbildungen beobachtet werden (Abbildung 67 links). Die auf der Probe verlaufenden Linien zeigen eine Änderung gegenüber dem Ausgangszustand. Im Vergleich mit einer bei 500 °C getemperten und ebenfalls 90 Minuten im US-Bad belasteten unpolierten Probe, zeigen sich dort jedoch ähnliche Verwerfungen, so dass primär eher von einer Schädigung des Substrats als der Schicht ausgegangen werden kann (Abbildung 67 rechts). Die ESEM-Aufnahme im BSE-Modus der Oberfläche der im US-Bad belasteten, mit mY-Sol beschichteten 1.4922-Probe lässt keine großen Risse erkennen, die durch die höhere Ordnungszahl des Substratmaterials hell hervortreten müssten (Abbildung A22).

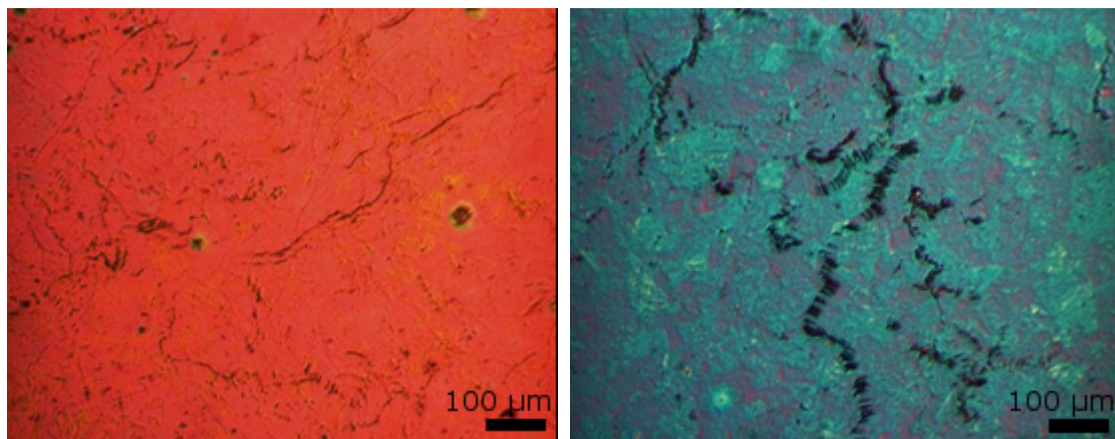


Abbildung 67: Lichtmikroskopische Aufnahme eines vierfach mit mY2B-Sol beschichteten (links, Probennummer 16 in Tabelle A6) und eines unbeschichteten (rechts) 1.4922-Substrats nach Temperung bei 500 °C und 90 Minuten Belastung im Ultraschallbad.

Vickerseindrücke

Da das Verhältnis der Eindringtiefe des Indenters δ zu der Schichtdicke h zu gering ist (Grenzwert $\delta/h > 10$), kann mit dieser Methode nur die Härte des Substrats bestimmt werden [Mat08]. Möglich ist aber eine Charakterisierung der auftretenden Risse nach Richter [Ric03]. In dessen Veröffentlichung werden vier unterschiedliche Risstypen unterschieden: Unter Typ

I fallen radiale Risse entlang der Eindrucksdiagonalen. Vom Typ II sind äußere umlaufende Risse zusammen mit einem Einreißen der Eindrucksecken, im Gegensatz zu inneren umlaufenden Rissen (Typ III) und radialen Rissen die keine Verlängerung der Eindrucksdiagonalen darstellen („Krallen“ - Typ IV).

Typ III wurde bei keiner der Proben erkannt, dies liegt an dem zu weichen Substrat, das gegenüber der Schicht nachgibt.

Bei der bei 500 °C wärmebehandelten, mit BSKS beschichteten 1.4301-Probe (Abbildung 68, links oben) kann das aufgewölbte Substratmaterial durch die Schicht drücken und verursacht so Risse vom Typ II und IV. In der Mitte des Eindrucks wird das Substratmaterial sichtbar. Das lässt darauf schließen, dass nach Wärmebehandlung bei 500 °C die Schicht noch vergleichsweise weich und die Haftung durch Diffusion mit dem Substrat noch nicht optimal ist.

Bei Schichten die bei 800 °C ausgelagert wurden, sind hingegen nur Risse vom Typ II zu erkennen.

Erfolgte die Wärmebehandlung der Proben bei 1100 °C, ist ein Einreißen der Schicht nach Typ II, III und IV festzuhalten. Jedoch erschwert die äußere Aufrauhung des Substrats durch Diffusionsprozesse durch die Schicht hindurch die Diagnose. Abbildung 68 zeigt beispielhaft die bei 500 °C (links oben), 800 °C (rechts oben) und 1100 °C (unten) ausgelagerten Proben nach einer Belastung von HV 0,5.

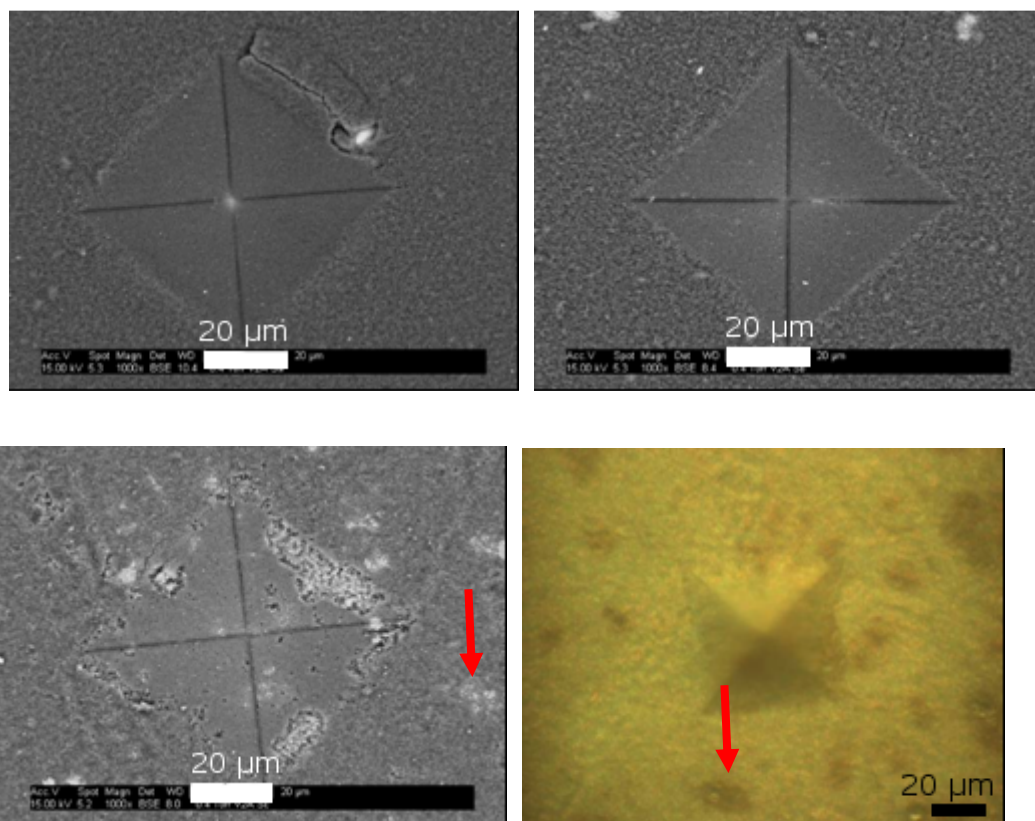


Abbildung 68: Die Aufnahmen zeigen von links oben (500 °C) über rechts oben (800 °C) nach links unten (1100 °C), die Schädigung der Schicht durch den Vickers-Eindruck. Die sichtbaren Störungen in der Oberfläche der 1100 °C-Probe im ESEM und Lichtmikroskop (rechts unten) resultiert aus der Diffusion der Substratelemente durch die Schicht (exemplarisch: Pfeile)

Nanoindentation

Abbildung 67 zeigt beispielhaft das sich ergebende Muster nach den Indentationen in ein 1.4922-Substrat mit vier Schichten aus mY-Sol getempert bei 500 °C und die dazugehörigen

Lasteindringkurven mit der Last in mN über der Auslenkung in den Prüfkörper in nm. Die identischen Kurven lassen auf eine gleichmäßige Beschaffenheit der Beschichtung schließen. Das Ergebnis der Messungen aus Abbildung 67 zeigt Abbildung A23. Aufgetragen ist die ermittelte Härte in GPa in Abhängigkeit von der Eindringtiefe in die Probe. Hieraus ist ersichtlich, dass nur zu Anfang die Antwort der Beschichtung auf die Indentation gemessen wurde und ab 100 nm das Substrat die Messung beeinflusst.

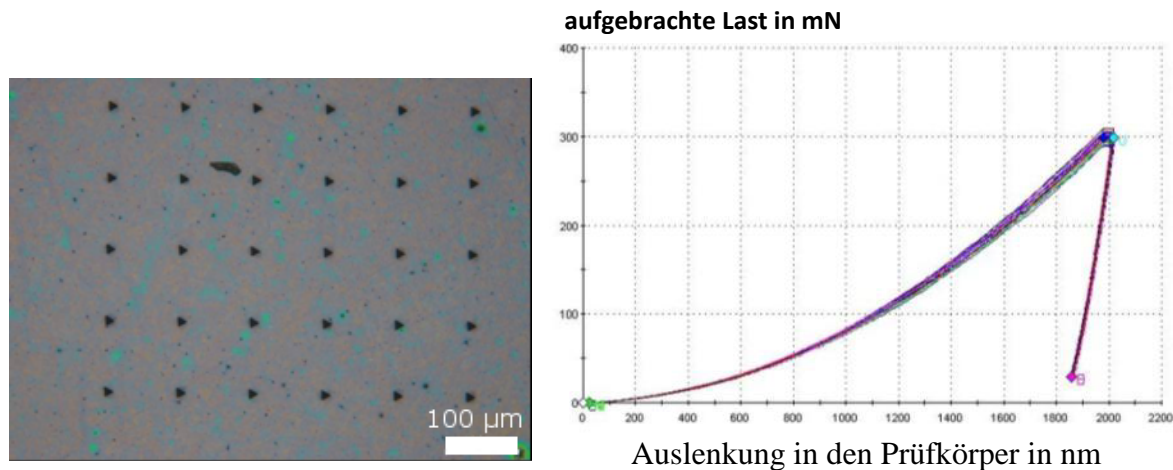


Abbildung 67: Lichtmikroskopische Aufnahme der Indentationen in ein vierfach mit mY-Sol beschichtetes 1.4922-Substrat und die resultierenden gemessenen Lasteindringkurven

Die 30 Messungen für die fünf untersuchten Beschichtungen ergaben die in Tabelle 16 aufgelisteten Mittelwerte für E-Moduli und Härten in GPa. Die ermittelten Werte für SC16-1100 streuen stark, was durch die große Rauheit der Probenoberfläche verursacht wurde. Gleichzeitig weist die bei 1100 °C getemperte Schicht die höchsten E-Moduli (306 GPa) und Härten (15 GPa) auf. Während die E-Moduli für die bei 800 °C und 500 °C getemperten mY-Schichten noch ähnliche Werte aufweisen (164 GPa – 123 GPa), ist bei der Härte eine Halbierung bei der niedrigeren Temperatur zu verzeichnen (9,4 GPa zu 4,9 GPa). Die Probe mit dem ethanolisch dispergierten Böhmit hat nach 500°C im Gegensatz zu den Schichten aus mY-Sol weit niedrigere Werte bei E-Modul (31 GPa) und Härte (0,6 GPa).

Tabelle 16: Per Nanoindentationsmessung erhaltene Werte für E-Modul (E_{IT}) und Härte (H_{IT}) für fünf Substrat- Beschichtungs-Paare

Substrat-Beschichtung	Wärmebehandlung in °C	E_{IT} bei 25 nm in GPa	Stabw in GPa	H_{IT} bei 25 nm in GPa	Stabw in GPa
SC16-4xmY2B	1100	305,944	129,610	14,981	6,031
SC16-4xmY2B	800	148,630	10,311	9,094	0,674
Inc718-4xmY2B	800	164,242	7,148	9,365	0,429
1.4922-4xmY2B	500	123,193	4,920	4,889	0,192
1.4301-ethan.Böhmitsol	500	31,093	6,638	0,564	0,141

Scratchtest

Ein Beispiel für eine mittels Scratch-Test erhaltene Spur zeigt Abbildung 68 für das 1.4922-Substrat vierfach beschichtet mit mY-Sol.

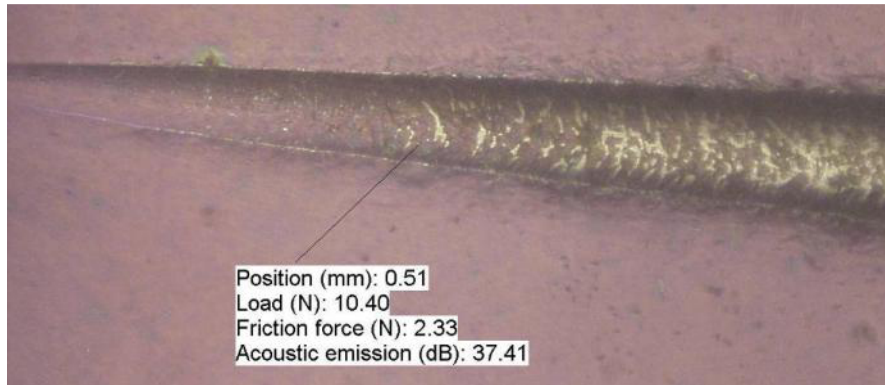


Abbildung 68: Lichtmikroskopische Aufnahme eine Ritzspur auf vierfach mit mY-Sol beschichtetem 1.4922-Substrat (Scratch 3 Lc3)

Charakterisiert werden die detektierten Schädigungen nach drei Versagensarten: (i) $L_C 1$ bedeutet das Auftreten erster Risse, (ii) $L_C 2$ ist gleichbedeutend mit ersten Ausbrüchen, (iii) $L_C 3$ ist der Punkt an dem vollständiges Versagen der Schicht eintritt. Tabelle A7 zeigt die gefundenen Belastungen in N bei denen die jeweilige Versagensart auftrat. Bei einigen Spuren konnten $L_C 1$ und $L_C 2$ nicht beobachtet werden. Aus der Tabelle ergibt sich die höchste Last die zum kompletten Versagen der Schicht führt bei dem mit mY-Sol beschichteten SC16-Substrat getempert bei 800 °C (Mittelwert von 79,1 N). Im Gegensatz zu den geringen gemessenen Werten per Nanoindentation von der Schicht aus ethanolischem Böhmit auf 1.4301-Substrat, vertrug diese Probe im Scratchtest die zweithöchste Belastung (26,2 N), gefolgt von dem mit mY-Sol beschichteten Inconel-718 Substrat (17,2 N). Die bei 1100 °C getemperte mY-Beschichtung auf SC16 und die bei 500 °C auf 1.4922 getemperte mY-Beschichtung zeigten die niedrigsten Belastungen bis zum Versagen (10,8 N und 9,4 N) und ließen keine Versagensart nach $L_C 1$ erkennen.

4.5 Laserthermoschock

Durch die in einem kurzen Zeitraum durch Lasereinwirkung erzielbare, große Temperaturänderung können Spannungen erzeugt werden, die bei Übersteigen eines Grenzwerts zur Schädigung des Prüfteils führen. Für die Testung von keramischen, dünnen Schichten auf Metallen mittels Laserthermoschock liegen bisher keine Erfahrungen vor. Deshalb sollten hier erste Schadensbilder identifiziert und die experimentelle Vorgehensweise entwickelt werden. Besonderes Interesse galt der Realisierung von zyklischer Temperaturbelastung.

4.5.1 Thermoschockverhalten beschichteter SC16-Substrate

Das SC16-Substrat mit vier mY-Sol-Schichten zeigte nach Thermoschockeinwirkung mit einer Laserleistung von 650 W die gravierendste Schädigung in der Mitte der Probe, also am Ort des Beginns der Thermoschockbehandlung. Dort kam es zur Bildung tiefer Risse im Substrat, durch die die γ - γ' -Struktur von SC16 zu erkennen ist. Die Schicht platzte jedoch nicht großflächig ab (siehe Abbildungen 69 und 70) sondern haftete selbst unmittelbar neben dem Riss. Auch in anderen Bereichen der Probe zeigte die Schicht Risse bzw. Aufplatzungen, jedoch ohne, dass im EDX-Spektrum dort nur die Bestandteile einer freiliegenden Legierung messbar waren (Abbildung A24).

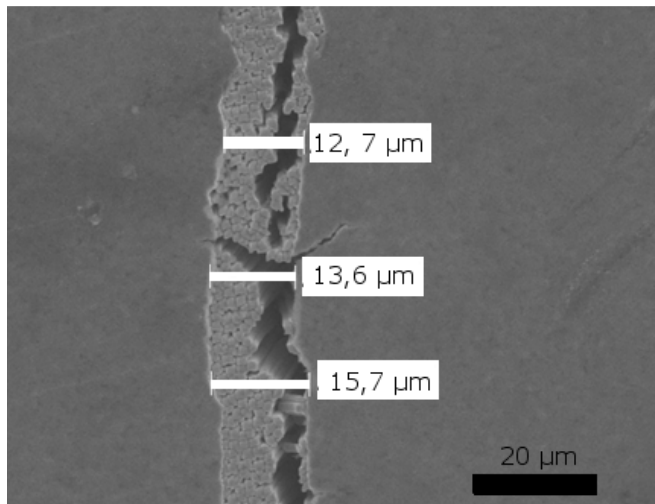


Abbildung 69: Riss in der Probenmitte mit Angabe der Breite

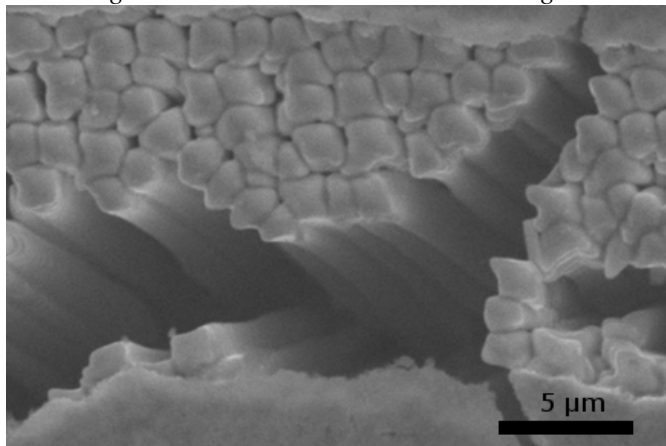


Abbildung 70: Riss in der Probenmitte in stärkerer Vergrößerung als in Abbildung 69

Die zwei Schichten (RS9 und RS12), die unter Verwendung von Sol-Suspensions-Gemischen hergestellt wurden, wiesen ebenfalls Löcher und lokal begrenzte Risse auf (Abbildung A25), letztere waren vermehrt an Oberflächen- bzw. Schichtinhomogenitäten zu beobachten. In der Probenmitte bildete sich ein Rissmuster aus (Abbildung 71, links). Die im rechten Bild von Abbildung 71 erkennbare Oberflächenstrukturierung bedeutete keine erhöhte Rissanfälligkeit. In Abbildung A26 ist einer der entstandenen Risse detailliert zu sehen. Es ist eine Rissbildung bis in das Substrat hinein erkennbar, die Zerstörungen waren aber nicht so stark wie für die Probe mit vier mY-Sol-Schichten beobachtet.

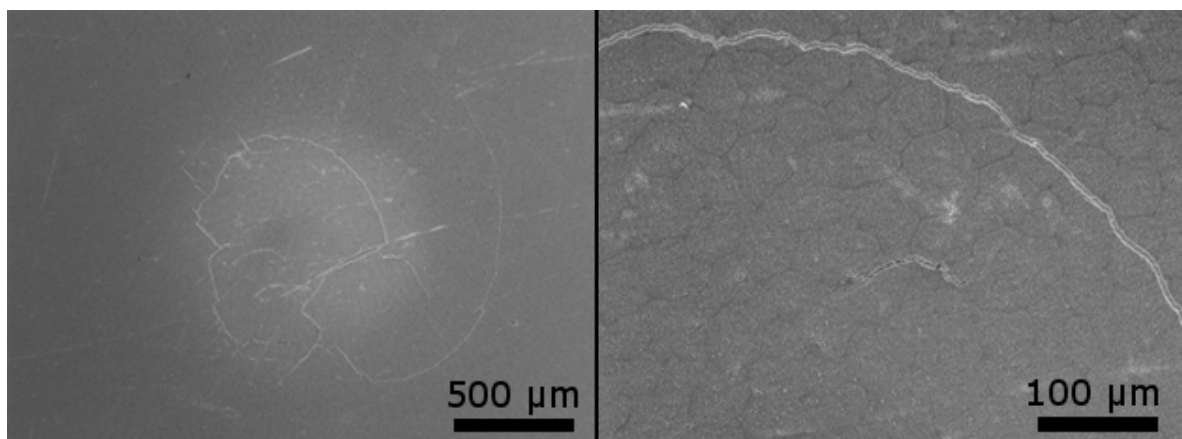


Abbildung 71: Mitte der Probe RS9-Überblick (links) und Detailansicht auf die strukturierte Oberfläche (rechts)

Wird die Laserleistung auf 750 W erhöht, so sind die Auswirkung der Laserspirale stärker erkennbar (Abbildung A27). Das Rissmuster in der Mitte der Probe RS12 folgt dem einwirkenden Laserstrahl. An der Stelle der größten Energiedichte durch überlappende Einstrahlbereiche platzte auch hier das Substrat, analog zu Abbildung 69, auf und zog die Schicht auseinander, wie die Detailansicht eines Risses in Abbildung A27 rechts zeigt. Bereits während des Thermoschocks (750 W) ließ sich das Auftreten einer lokal begrenzten Abplatzung im Größenbereich von $\sim 2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ beobachten (Abbildung 72 links). Rechts in Abbildung 72 ist ein Ausschnitt aus dem Rand der frei liegenden Metalloberfläche im GSE-Mode zu sehen. Auffallend ist der „verschmolzen“ erscheinende Rand der Schicht.

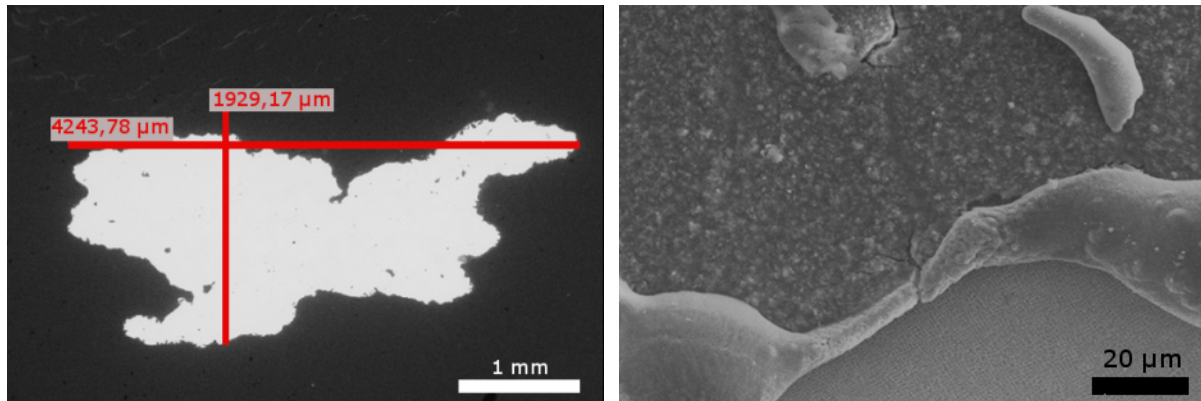


Abbildung 72: Bereich der abgeplatzten Schicht von Probe RS12 – Übersicht (links) und der Rand des Bereiches der abgeplatzten Schicht (rechts)

Probenreihe RS I - VII (SC16-Substrat mit Korund enthaltendem, ethanolischem Böhmitisol beschichtet, 0,5 h bei 800 °C getempert)

Während sich bei den mit nur 300 W belasteten Proben RS I und RS II (siehe Tabelle 6, Abschnitt 3.5.6) nur eine geringfügige Schädigung erkennen ließ (Abbildung 73, links, Pfeil), war bei einer Laserleistung von 500 W und damit einer um bis zu 390 K höheren Einwirktemperatur von der Probenmitte ausgehendes Versagen der Proben zu erkennen. Das sich ausdehnende (und bei höheren Leistungen teilweise aufschmelzende) Substrat verursachte bei ausreichender Leistung einen sternförmigen Riss in der Schicht (Abbildung 73, rechts). Bei mehrfacher Belastung zeigte sich ein stärkeres Schadensbild. Die Schädigung wird von dem anfänglich sternförmigen Riss nach einmaliger Laserbestrahlung bei einer Leistung von 500 W (wie in Abbildung 73, rechts), zu einem Anheben der Schicht nach fünfmaligem Durchfahren des Zyklus gesteigert (Abbildung A28). Im äußeren Bereich der Laserstrahl-Spirale (kein Überlappen des Strahles mehr) führten die Ausdehnungen des Substrats zu einem Reißen der Schicht und Sicht auf die einzelnen γ' -Ausscheidungen der Legierung (Abbildung A29). In Abbildung 74, der FIB-Darstellung einer aus Probe IV entnommenen TEM-Lamelle ist ein durch die Schockwirkung senkrecht durch die teilporöse Schicht laufender Riss sichtbar, der bis auf das Substrat mit den für SC16 typischen γ' -Ausscheidungen reicht.

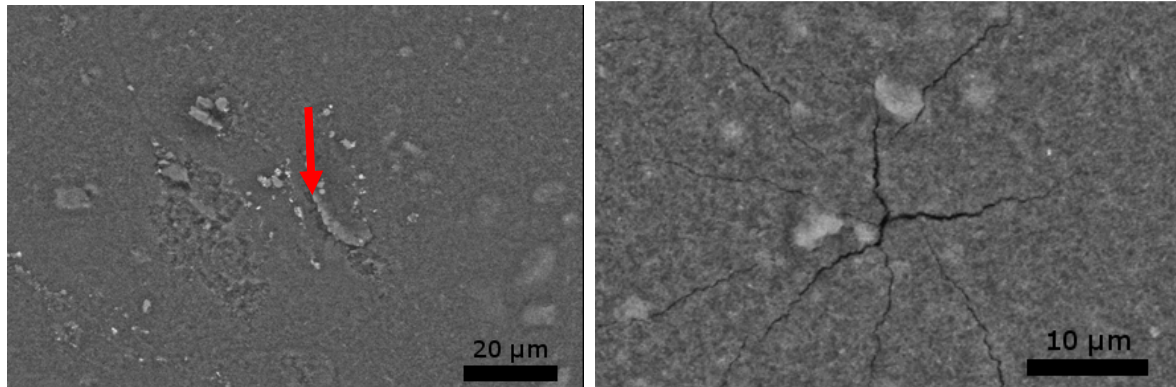


Abbildung 73: Mitte der Probe RS I nach einmaliger Lasereinwirkung mit einer Leistung von 300 W (links) bzw. 500 W bei Probe RS III

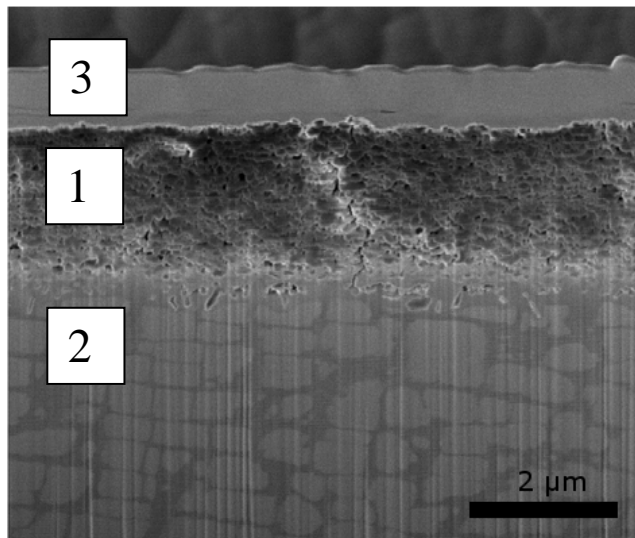


Abbildung 74: FIB-Darstellung von Probe RS IV (siehe Tabelle 6, Abschnitt 3.5.6). In der Bildmitte ist ein Riss sichtbar, der durch die gesamte Schicht (1) verläuft. Im Substrat (2) zeichnen sich die γ' -Ausscheidungen ab. (3) ist die zur Präparation benötigte Pt/Au-Schutzschicht

Probe VII, die vor der Laserthermoschockbeanspruchung zusätzlich 1h bei 1100 °C ausgelagert wurde, wies nach einmaliger Bestrahlung mit einer Laserleistung von 500 W ein völlig anderes Schadensbild auf. Durch die andere Schichtfarbe, verursacht durch während der Temperung abgelaufene Diffusionsprozesse, wurde eine andere Menge an Energie eingekoppelt. Zur Temperaturkalibrierung der Thermoschockanlage waren zuvor Proben mit einer weiß-grauen Schicht verwendet worden, so dass der angezeigte Temperaturwert von mindestens 1320 °C auf der gesamten Probe nur einen Anhaltspunkt darstellt.

Die dunkle Oberfläche (vergleichbar dem in Abbildung 75, links noch zu erkennenden Randbereich), bewirkte durch geringere Reflektionen eine „stärkere“ Einkopplung des Lasers und somit höhere Temperaturen.

Die höhere Temperatur verursachte ein Aufschmelzen / Verdampfen von Schicht- oder Substratbestandteilen, die die Schicht mitrissen oder absprengten. Die metallenen Reste blieben auf der Oberfläche als erstarrte Schmelzen zurück (Abbildung 75 rechts).

Der per Laserprofilometer (BAM-V.4, K. Meine) gemessene Höhenunterschied zwischen Rand und dem tiefer liegenden Inneren beträgt 2 µm. Dies entspricht der ungefähren Dicke der zwei aufgetragenen Schichten (vergleiche Abbildung 74).

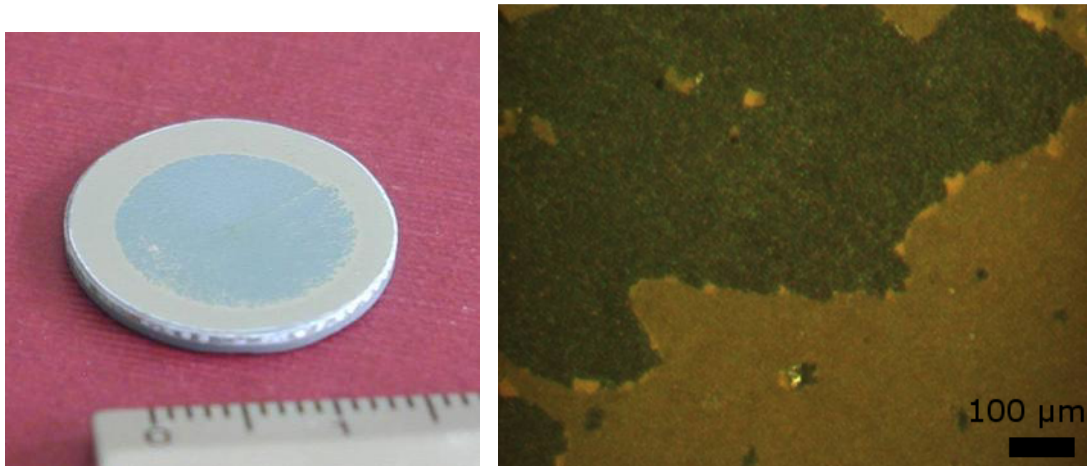


Abbildung 75: Durch Laserthermoschock wird bei einer bei 1100 °C ausgelagerten Proben die hellere braune Schicht abgetragen

Eine Elementanalyse auf der noch vorhandenen Schicht ergab Al, O, Ti und Cr, wobei auf den helleren Flecken der Ti-Peak stärker ausgeprägt war (Abbildung 76 links). Da aber im Elektronenmikroskop mittels EDX auch im tiefer liegenden Bereich der Probe noch verstärkt Aluminium nachweisbar war, können noch Schichtreste auf der Oberfläche vorhanden sein. Das Zentrum der Bestrahlung zeigte im hellen Bereich von Abbildung 76 rechts weniger Al dafür mehr Ti, Ta und Si bei gleichbleibendem Cr und O Gehalt. Es war fast kein Ni-Peak erkennbar, dieses Element wird im bei dieser Messung gewählten Energiebereich weniger stark angeregt. Auf der Oberfläche zurückbleibende Aufschmelzungen, beispielhaft gezeigt in Abbildung A30, zeigten stärkere Ti- und Cr- Peaks auch wenn weiterhin, wie überall sonst der Al-Peak überwog.

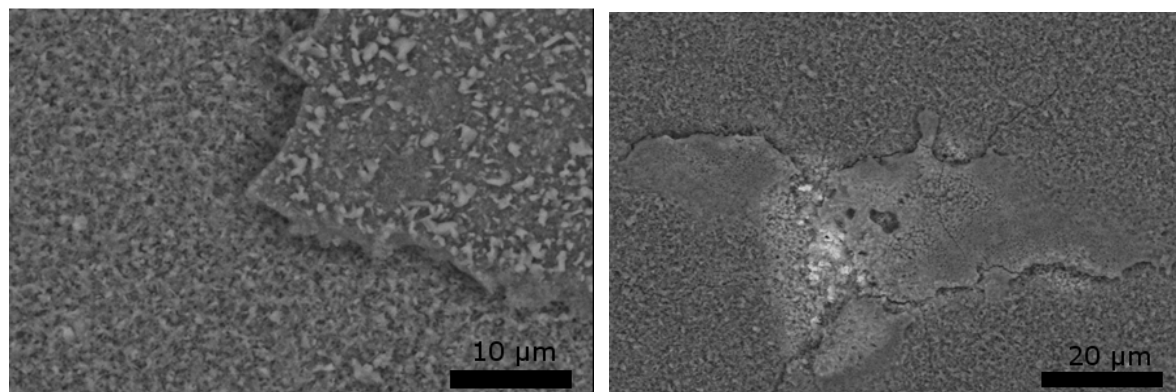


Abbildung 76: Elektronenmikroskopische Aufnahme nach Laserthermoschock auf einer zweifach mit Korund enthaltendem, ethanolischem Böhmitsol beschichteten und bei 1100 °C wärmebehandelten SC16-Substrats.

4.5.2 Entwicklung eines Verfahrens zur Thermozyklisierung

Für systematische Untersuchungen zur Optimierung eines Verfahrens für die Thermozyklisierung dienten vierfach mit mY2B-Sol beschichtete Inconel-718-Substrate (Bezeichnung TSX, X=Probennummer, siehe Tabelle 7, Abschnitt 3.5.6). Zur Kalibrierung der Wärmebildkamera auf die neue Oberfläche und Masse gegenüber den vorhergehenden Proben wurde Probe TS4 bis auf 900 °C aufgeheizt und in deren Inneren die resultierenden Temperaturen mittels eines Thermoelements gemessen.

Bei Probe TS3 wurde die Laserleistung schrittweise erhöht, um festzustellen ab welcher Laserleistung eine klar erkennbare Schädigung der Schichten zu erwarten wäre. Eine

sichtbare Veränderung der Schicht trat nach der Strahleinwirkung mit 750 W Laserleistung auf, so dass für erste Zyklen mit Probe TS2 650 W als Leistung gewählt wurde.

Als problematisch erwies sich allgemein die höhere Reflexion der Proben, so dass von vornherein geringere Energieeinträge als bei den zuvor untersuchten, vergleichsweise matten mit BSKS beschichteten SC16-Proben zu erwarten war.

Die dreifache Belastung der Probe TS2 mit 650 W mit nur 10 s Kühlzeit zwischen den Schocks erwies sich durch die starke Aufheizung als zu stark für das Substrat. Neben dem Aufreißen in der Probenmitte, wie schon bei den SC16-Substraten beobachtet, zeigte sich gleichzeitig ein partielles Abblättern der Schicht. Deutlich wird die Auswirkung des auftreffenden Strahls in Abbildung 77a in der die belastete Fläche links und der vom Laserstrahl nicht erreichte Randbereich rechts zu sehen sind. Abbildung 77b zeigt die aufgerissene Substratmitte wie auch vorhandene Abblätterungen der Schicht, aufgenommen per ESEM.

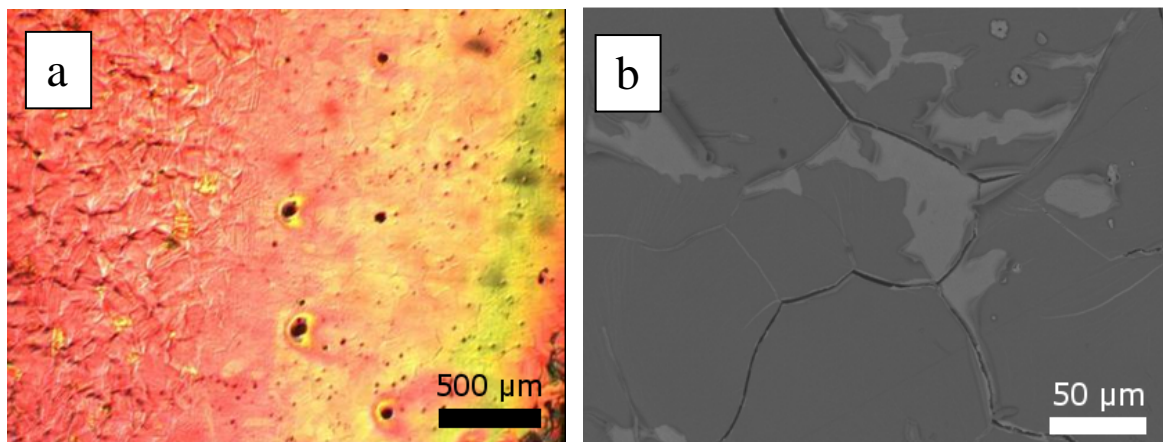


Abbildung 77: Randbereich (a) und Mitte (b) der Probe TS2 nach dreifacher Belastung mit 650 W mit nur 10 s Kühlzeit zwischen den Schocks

Bei dem Vergleich der beschichteten Fläche von TS2 vor und nach dem Thermoschock wird bereits vor dem Thermoschock (nach 0,5 h bei 800 °C) die unterschiedliche Orientierung der Körner durch die Schicht ebenso sichtbar, wie Löcher in der Schicht, umgeben von grünen Ringen (zu deren Ursprung siehe Kapitel 4.6.3). Die Dimensionierung der Risse nach dem Thermoschock könnte auf intergranulare Risse deuten. Die Verwerfungen lassen aber keine genauere Aussage zu. Da nach der Belastung keine grünen Ringe mehr zu erkennen sind, wären diese ein möglicher Ausgangspunkt für die Abplatzungen (Abbildung A31).

Abbildung 78 zeigt das per ESEM gewonnene EDX-Spektrum von TS2 an einer beschichteten und einer Stelle an der eine Abplatzung stattfand. Während in der Schicht hauptsächlich Al und O gefunden wurde (Label A: Schicht), ergab die Analyse an Stellen an denen Abplatzungen stattfanden die Elemente der Legierung Ni, Nb, und Cr (Label B: Substrat).

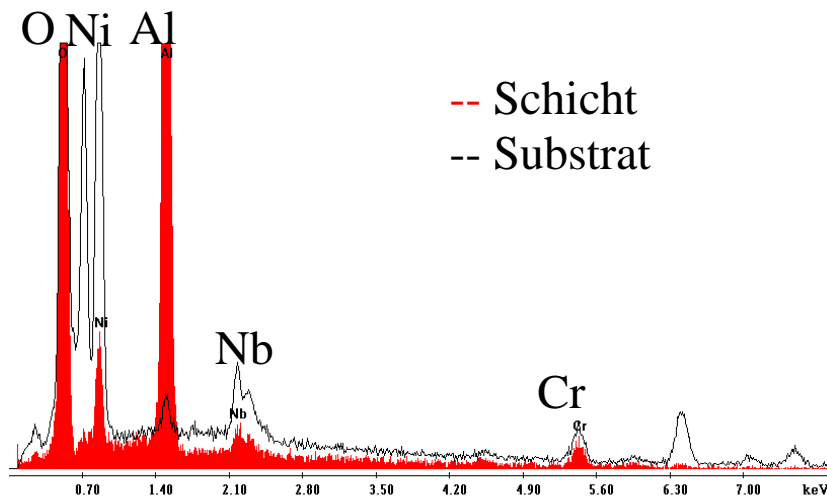


Abbildung 78: EDX-Spektrum eines vierfach mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats nach dem dreimaligen Thermoschock mit 650 W Laserleistung; rot: Schicht, schwarz: freigelegtes Substrat

Des Weiteren wurden verschiedene Probenhalterungen erprobt, um selbst bei kurzer Kühlzeit jeweils wieder die Raumtemperatur erreichen zu können und somit für jeden Schockzyklus gleiche Bedingungen zu gewährleisten.

Die Lagerung von Probe TS4 auf einem SiC-Block ergab eine notwendige Kühldauer von 120s, um nach Belastung mit 550 W wieder auf Raumtemperatur abzukühlen, und somit ein kontinuierliches Aufheizen der Probe durch die nachfolgenden Thermoschocks zu verhindern. Die sich aus diesem Aufbau ergebende Schädigung nach 38-facher Lasereinwirkung bei 550W zeigt Abbildung A32. Auch hier riss in der Probenmitte das Substrat auf (Abbildung A32a), im äußeren Bereich der Spirale war ein Abblättern der Schicht zu erkennen (Abbildung A32b und c).

Die Lagerung der Prüfkörper auf einem Metallkühler erlaubte es, die Zeit zwischen den einzelnen Thermoschocks bei TS9 auf 30 s zu verkürzen. Hier kam zusätzlich erstmals die modifizierte Spirale zum Einsatz (siehe Abbildung 13 Abschnitt 3.5.6), um den erhöhten Energieeintrag durch die sich zu Beginn überlappenden Strahlauffreffpunkte zu minimieren.

Aufgrund der höheren Laserleistung wurde die Kühlzeit für TS10 auf 60 s gesetzt.

Abbildung 79 zeigt die per Thermoelement registrierte, an den Proben anliegende Temperatur vor (TS9 und TS10) und nach (nur TS9) dem erfolgten Laserthermoschock für die ersten 80 Zyklen bei TS9 bzw. zu zufälligen Zyklen bei TS10. Zu beachten ist, dass das Thermoelement weitaus träger ist als die Wärmebildkamera. Die per Kamera ermittelten Werte lagen deshalb weit höher während des Laserbeschusses als die des Thermoelementes. Durch die längere Kühlzeit war die Temperatur bei TS10 zum Zeitpunkt des Auftreffens des Lasers ~8K tiefer als bei Probe TS9. Eine leichte Erwärmung beider Proben konnte aber auch durch den großen Kühlkörper nicht vermieden werden. Die Differenz zwischen der vom Thermoelement angezeigten Temperatur vor und nach dem Schock blieb aber immer konstant.

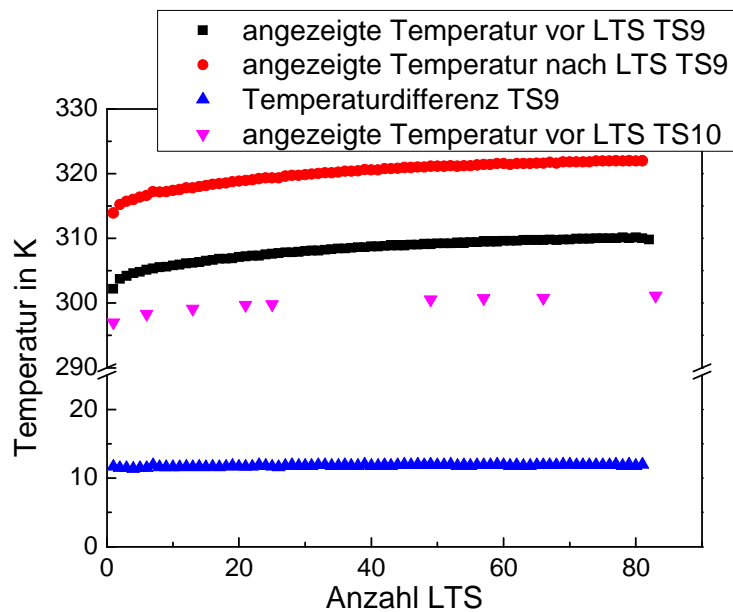


Abbildung 79: Gemessene Temperaturentwicklung bzw. -differenz durch Laserthermoschocks (LTS) an vierfach mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substraten

Das lichtmikroskopische Bild von TS9 in Abbildung 80 zeigt nach 100 Zyklen eine gleichmäßig stark zerklüftete Oberfläche. Mit dem Start der Spirale bei einer Laserleistung von 350 W und der Steigerung auf 550 W konnte die ungleiche Schädigung von Probenmitte und dem Rest der bestrahlten Fläche vermieden werden. Die Untersuchung der Probe im ESEM konnte nicht abschließend klären, ob es sich um feine Risse der Schicht oder um Veränderungen im Substrat handelt, da sich in den auftretenden Furchen kein starker Materialkontrast erkennen lässt (Abbildung 80 rechts). Im TEM zeigte sich eine intakte Schicht und verbreiterte Korngrenzen [Dör11].

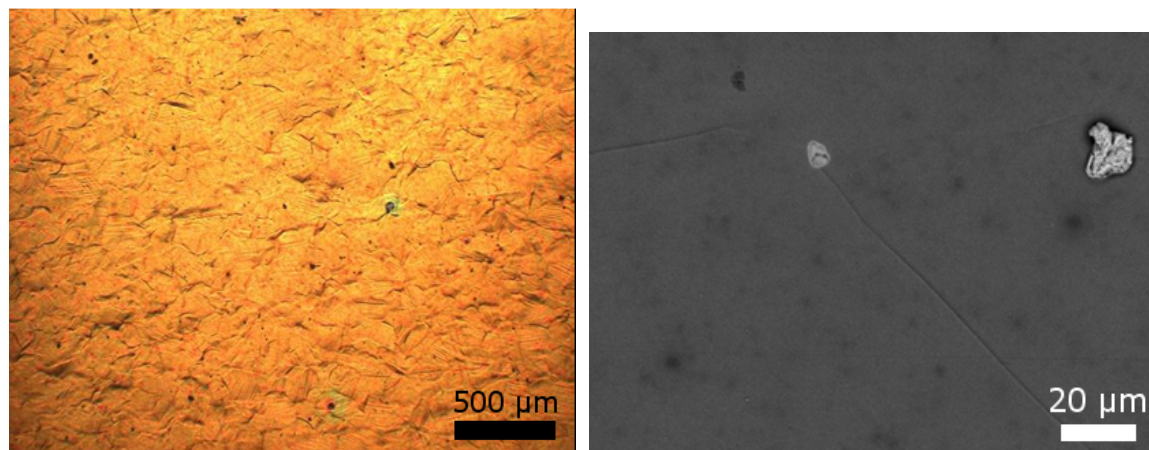


Abbildung 80: Lichtmikroskopische (links) und elektronenmikroskopische Aufnahme (rechts) eines vierfach mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats nach dem 100-maligen Thermoschock mit 700 W Laserleistung

Probe TS10 zeigte trotz der erhöhten Laserleistung (500 W gesteigert auf 700 W) nach 100 Zyklen in der optischen Analyse wenig Unterschied zu TS9. Die von der Wärmekamera angezeigte Höchsttemperatur an der Probenoberfläche betrug wie bei TS9 400 °C. Auffallend war ein etwa 2 mm großer runder Bereich (siehe Abbildung A33), der sich mit der Zeit gebildet haben muss, da ansonsten die Wärmekamera von Beginn an an diesem Ort eine andere Strahlung hätte detektieren müssen. Ab dem 70. Zyklus sind keine Wärmebilder mehr

vorhanden, so dass die Bildung der „Blase“ nicht nachweisbar war. Gleichzeitig wäre die Bildung der neuen Oberfläche eine mögliche Ursache für den Ausfall der Bildverarbeitung. Abbildung 81 zeigt den Querschliff an der diskutierten Fehlstelle, aufgenommen per REM. In der Übersicht links ist eine Senke im Grundsubstrat zu erkennen, über der im Gegensatz zu dem Rest der Probe eine rissige Phase entstanden ist. Rechts in Abbildung 81 ist der Übergang von Substrat zur rissigen Phase vergrößert dargestellt. Zusammen mit einer Elementanalyse ist ein Durchdringen von Substratmaterial (Ti, Nb, Cr) durch die an der Grenzfläche noch teilweise vorhandene Schicht zu erschließen (Abbildung A34).

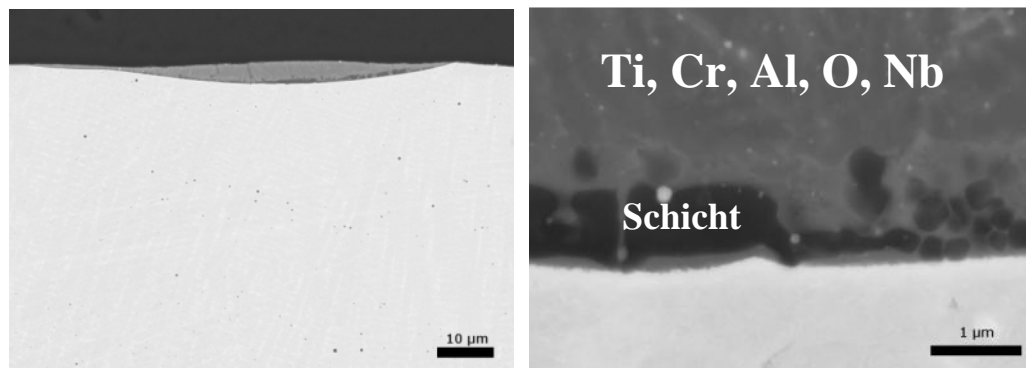


Abbildung 81: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschliffs von Probe TS10 an der Stelle von Abbildung A33.

4.6 Thermische Schutzwirkung

Die Testung der thermischen Schutzwirkung erfolgte vertieft für die Legierungen Inconel-718, 1.4301 und 1.4922. Bei TiAl und Inconel-617 beschränkten sich die Arbeiten auf Voruntersuchungen.

Mit vierfach auf TiAl aufgetragenen Schichten aus mY2B-Sol konnte keine Schutzwirkung bei Auslagerung für 100 h bei 900 °C nachgewiesen werden. Nach der thermischen Belastung wiesen beschichtete wie auch unbeschichtete Substrate eine graue Oberfläche mit bräunlichen Flecken auf.

Bei mit mY-Sol beschichteten Inconel-617-Substraten war nach 100 h bei 1200 °C kein Unterschied zwischen vierfach mit mY2B-Sol beschichteten und unbeschichteten Substraten zu erkennen. Alle Proben waren stark oxidiert und zeigten Abplatzungen. Unterscheidbar waren die Proben durch die unterliegenden Korundtafeln, auf denen unter den Substraten mit Schichten aus mY2B bzw. mY2B + 2mol% Cr ein grünlicher Schimmer zurückblieb. Die unbeschichteten Proben hinterließen dagegen bläuliche Flecken (siehe Abbildung 82 links). Demzufolge kann von einer selektiven Diffusion durch die Schicht in die Korundaufgabe ausgegangen werden. Bestätigt wird dies durch die per ESEM gewonnenen EDX-Spektren, sichtbar in Abbildung 82 rechts. Demnach diffundierte durch die Schicht aus mY-Sol hauptsächlich Cr und Mn, während an den Stellen an der ein unbeschichtetes Substrat auf dem Korund auflag auch Co und Ni auf der Auflage zurück blieben. Die Peaks für Al und Mg sind Bestandteile der Korundkeramik.

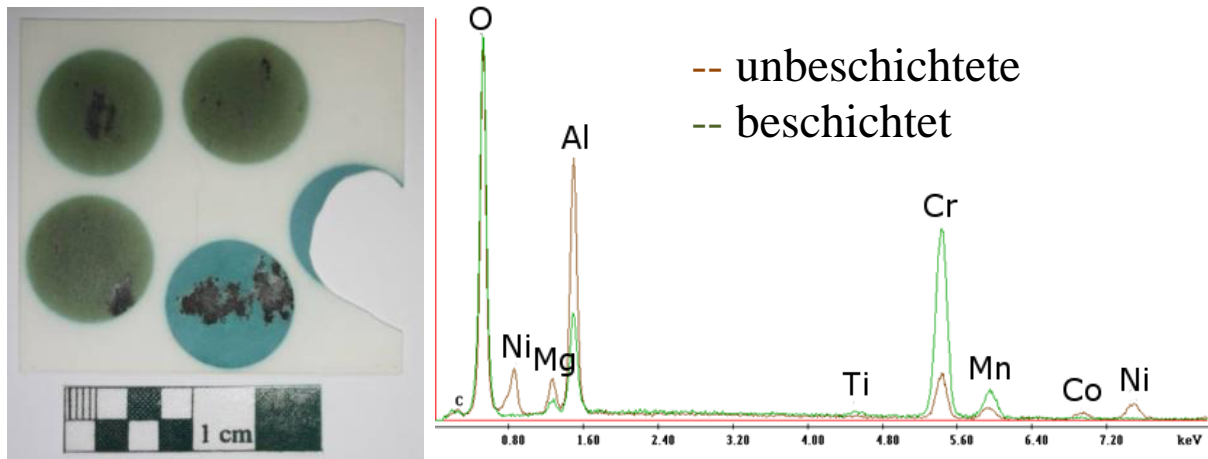


Abbildung 82: Links: lichtmikroskopische Aufnahme der Korundaufgabe mit den eindiffundierten Substratelementen von beschichteten (grün) und unbeschichteten Inconel-617-Substraten (blau) nach 100 h bei 1200°C; rechts: EDX-Spektren der Substratrückstände von unbeschichteten (braun) und beschichteten Proben (grün)

4.6.1 Schichten auf Inconel-718

Da Oxidationstests an Luft bereits erfolgt waren [Dre07b], beschränken sich die Untersuchungen hier auf Thermozyklierung und Auslagerung in Wasserdampf enthaltender Atmosphäre

Thermozyklierung

Abbildung 83 zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen eines unbeschichteten (links) und eines einseitig vierfach mit mY2B-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats (rechts) nach der Thermozyklierung zwischen Raumtemperatur und 800 °C. Nach 100 Zyklen sind die verschiedenen Körner in der unbeschichteten Probe durch die unterschiedliche Orientierung und damit differierende Diffusionsneigung klar zu erkennen. Auch in der Abbildung der beschichteten Probe sind die unterliegenden Korngrenzen sichtbar. Nach 100 Zyklen ist noch keine Schädigung sichtbar.

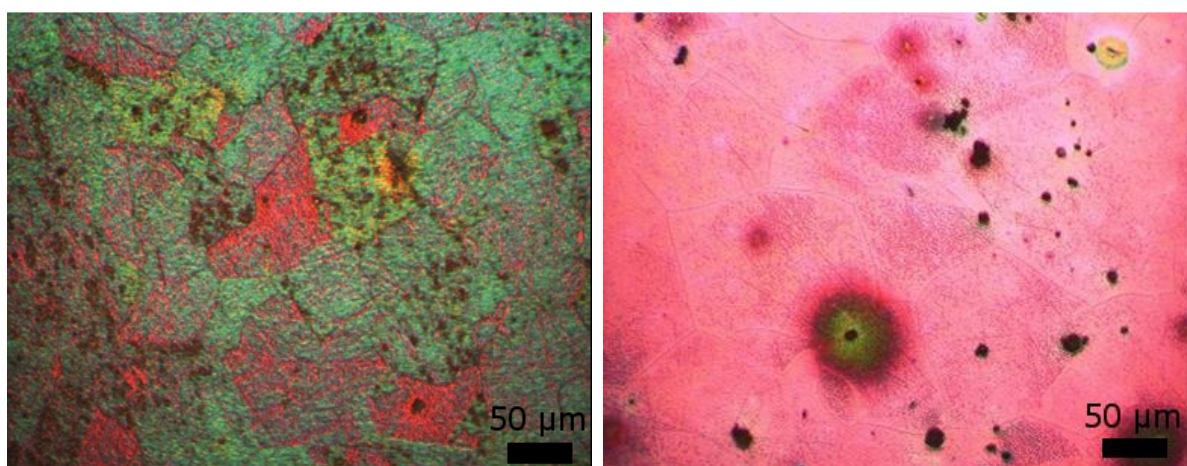


Abbildung 83: Lichtmikroskopische Aufnahme eines unbeschichteten (links) und eines vierfach mit mY2B-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats nach 100 Zyklen zwischen Raumtemperatur und 800°C.

Auslagerung in H₂O/CO₂-haltiger Atmosphäre

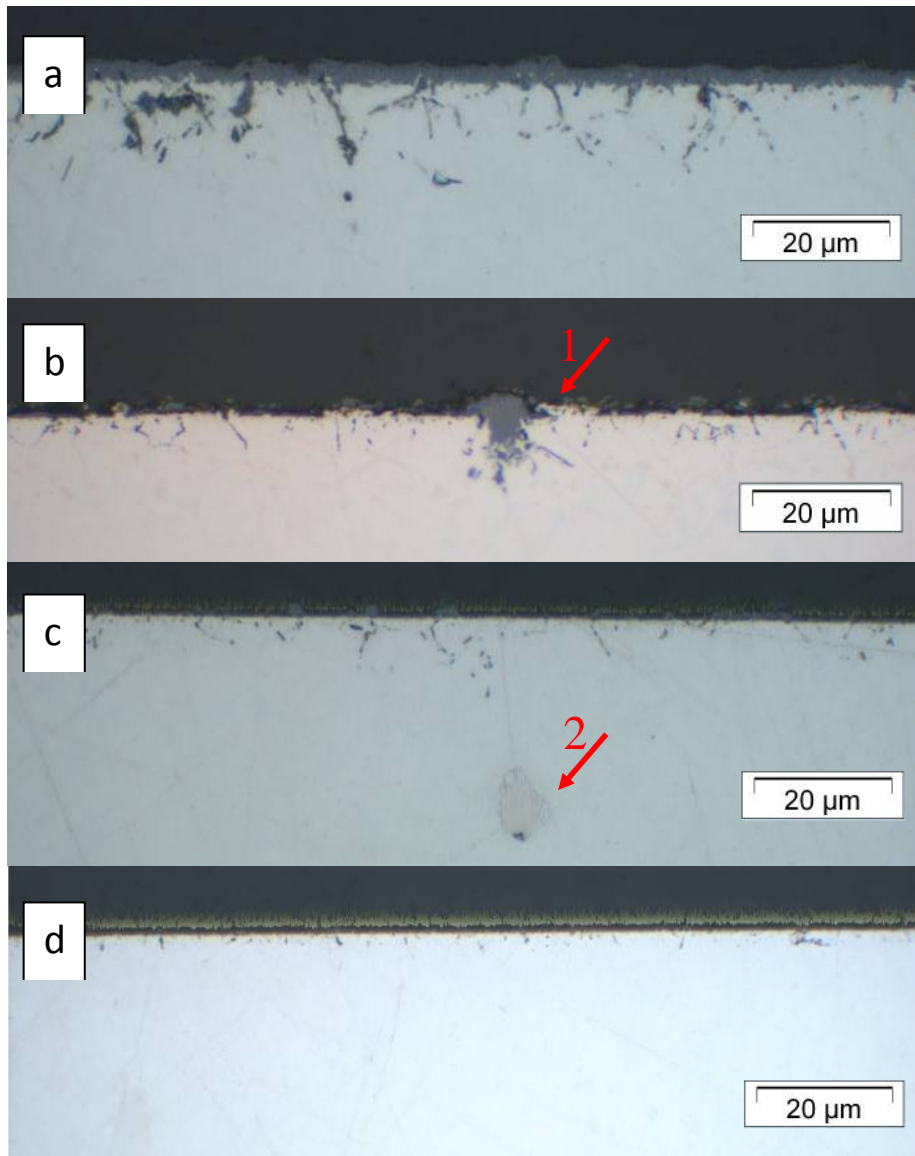
Abbildung 84 zeigt die Photos einer unbeschichteten und einer vierfach mit mY-Sol beschichteten Probe nach der Belastung in 30 mol% H₂O/ 70 mol% CO₂. Während die unbeschichtete Probe eine eher matte Oberfläche aufweist, sind auf dem beschichteten Substrat noch die Reflexionen der Al₂O₃-Schicht und des darunter liegenden polierten Substrats sichtbar. Vor ihrer Auslagerung in Wasserdampf enthaltender Atmosphäre bei 800°C war in lichtmikroskopischen Aufnahmen auf der unbeschichteten Oberfläche eine Inselbildung zu beobachten, während die Tendenz dazu durch die Schicht minimiert worden zu sein scheint (Abbildung A35).



Abbildung 84: Ansicht eines unbeschichteten (links) und eines mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats (rechts) nach 800 h bei 800 °C in H₂O/CO₂ (Probendurchmesser: 25 mm)

Abbildungen 85a bis 85d zeigen die Aufnahmen der Querschliffe der in H₂O/CO₂ Atmosphäre ausgelagerten Inconel-718-Proben. Im Rohrofen herrschte ein Temperaturgradient von 797 °C bis 808 °C. Die unbeschichtete Probe nach 800 h Auslagerung bei 798 °C in Abbildung 85a zeigt eine ca. 4 µm dicke Oxidschicht und in das Substrat reichende „Nadeln“ mit bis zu 20 µm Tiefe. Allen beschichteten Proben (b – d) ist im Querschliff gemein, dass eine Schicht mit weniger als 1 µm Dicke erhalten geblieben ist. Die Schädigung in das Substrat hinein ist weniger tief und nimmt mit der Senkung der Temperatur (808°C – 804°C – 797°C) ab. Auffallend ist bei Abbildung 85b die dunkelgraue Oxidansammlung direkt unterhalb der Al₂O₃-Schicht (siehe Pfeil 1). Diese Störstelle ist ähnlich groß wie das einzelne Korn in Abbildung 85c (siehe Pfeil 2). In dem Fall ist von einem Nb-Karbid auszugehen (vgl. [Dre07b] und dort zitierte Literatur), das in dem einen Querschliff noch im Substrat in der bei T = 808°C lagernden Probe aber an der Oberfläche auftrat und dort oxidiert wurde.

Abbildung 86 zeigt REM-Aufnahmen der Querschliffe der unbeschichteten und der beschichteten Probe die bei 804°C ausgelagert wurde. Die in Abbildung 86 links gezeigte Schicht aus Cr und O, weist zusätzlich noch dunklere Körner auf, die als Al und O identifiziert wurden. Die Schicht links wie auch die aus der Al₂O₃-Schicht hinauswachsenden Elemente nähren sich aus dem Substrat über dort hineinreichende Poren, die in der unbeschichteten Probe stärker ausgeprägt sind. Die Poren laufen an den Korngrenzen bzw. an den γ'-Teilchen entlang. Dort wurden zusätzlich noch Ti-Ablagerungen gefunden. Trotz der erfolgten Cr-Diffusion an die Oberfläche haftet die Al₂O₃-Schicht.



Abbildungen 85: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschliffe der 800 h in H_2O/CO_2 - Atmosphäre ausgelagerten Inconel-718-Proben. a: unbeschichtetes Substrat, ausgelagert bei 798°C. b bis d: vierfach mit mY-Sol beschichtet, ausgelagert bei 808°C, 804°C bzw. 797°C

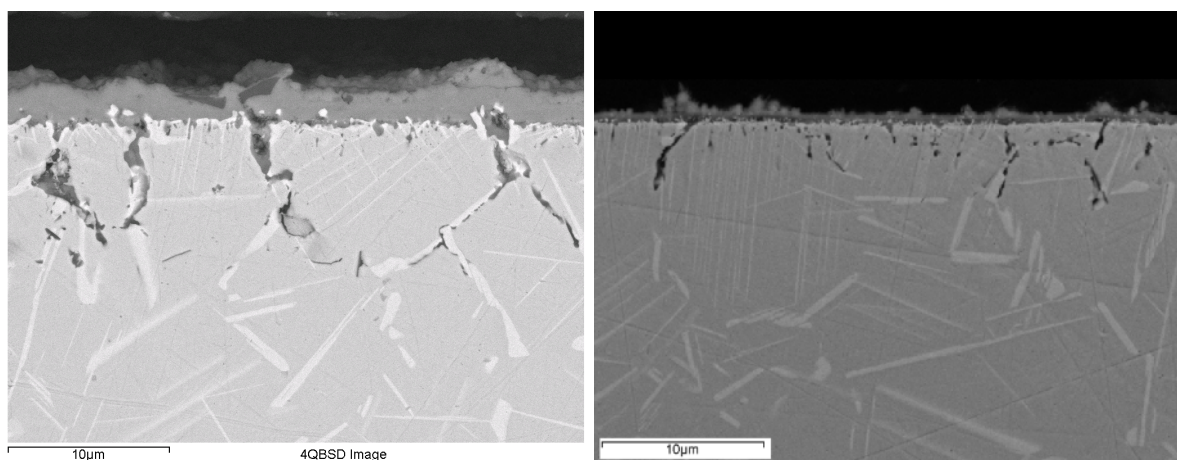


Abbildung 86: REM-Aufnahme der Querschliffe eines unbeschichteten (links) und eines vierfach mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats (rechts) nach der Auslagerung bei 804°C in H_2O/CO_2 Atmosphäre.

Abbildung 87 zeigt die Oberfläche des unbeschichteten Inconel-718-Substrats nach der Auslagerung für 800 h bei 798 °C in H₂O/CO₂-Atmosphäre. Zu detektieren war das Durchbrechen von Ti (Pfeil in Abbildung 87 links) und den weiteren Elementen Fe, Nb, Ni (Raute in Abbildung 87 links). Die ansonsten reine Chromoxidschicht ist an den unterliegenden Korngrenzen dicker und weist Risse auf (Abbildung 87 rechts).

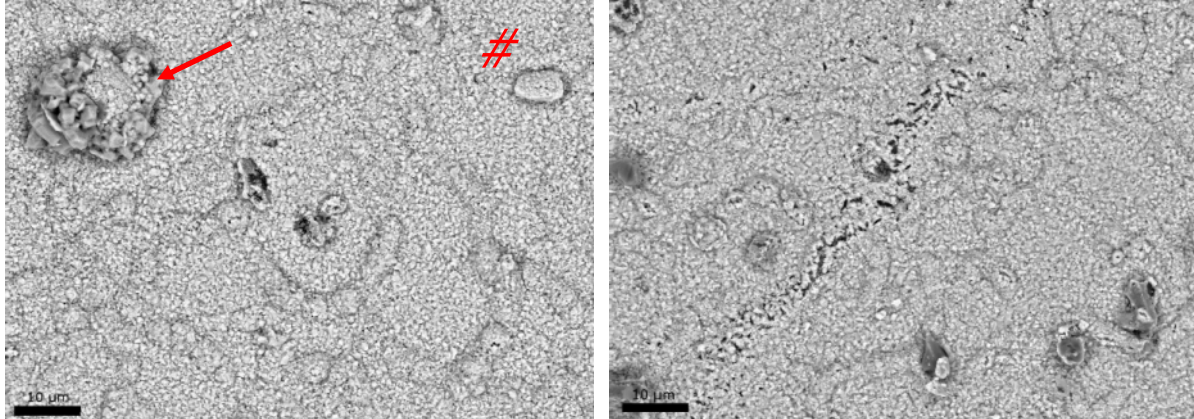


Abbildung 87: REM-Aufnahme der Oberfläche eines unbeschichteten Inconel-718-Substrats nach der Auslagerung für 800 h bei 798 °C in H₂O/CO₂-Atmosphäre; es zeigen sich Durchbrüche von Ti (Pfeil links) und Fe, Nb, Ni (Raute links) und Risse (rechts)

Im Gegensatz zu den unbeschichteten weisen die beschichteten Inconel-718-Substrate eine Fischernetzstruktur aus Chromoxid entlang der unterliegenden Korngrenzen auf. Abbildung 88 a bis c zeigt die beschichteten Proben nach 800 h in H₂O/CO₂-Atmosphäre. Schon die Untersuchung der Oberfläche der bei 808 °C ausgelagerten, beschichteten Probe nach 250 h ergab das Auftreten von Cr-Oxiden an den Korngrenzen und das Hervortreten einzelner Rutilnadeln. Während nach 500 h keine große Änderung der Erscheinung festzustellen war, traten nach 800 h Schichtabplatzungen auf, begünstigt durch darunter wachsende Kristallite und eine höhere Durchdringung mit Cr (Abbildung A36). Die beiden bei geringfügig niedriger Temperatur ausgelagerten Proben, zeigten wie auch schon in den Querschliffen ersichtlich, eine weniger starke Schädigung, da die Stärke der Durchdiffusion von Substratelementen mit der Temperatur abnimmt (Abbildung 88 b und c).

Die in Abbildung 85a und 87 zu sehende Oxidschicht erwies sich als zu spröde um daraus per FIB-Schnitt eine mittels TEM zu untersuchende Probe zu erhalten.

Aus der bei 808 °C in H₂O/CO₂-Atmosphäre ausgelagerten Probe konnten zwei Schnitte heraus präpariert werden. Im ersten Schnitt zeigte sich die Beschichtung ca. 0,6 µm dick und die Grenze zwischen der ersten und der zweiten Schicht ist gut erkennbar (Abbildung A37). Nahe der Schichtoberfläche war eine Zone gut ausgebildeter bis ca. 100 nm große Kristallite zu detektieren. Innerhalb der Schicht gibt es auffällige, dunkle Kristallite, die eine ähnliche Zusammensetzung wie das Substratmaterial aufweisen.

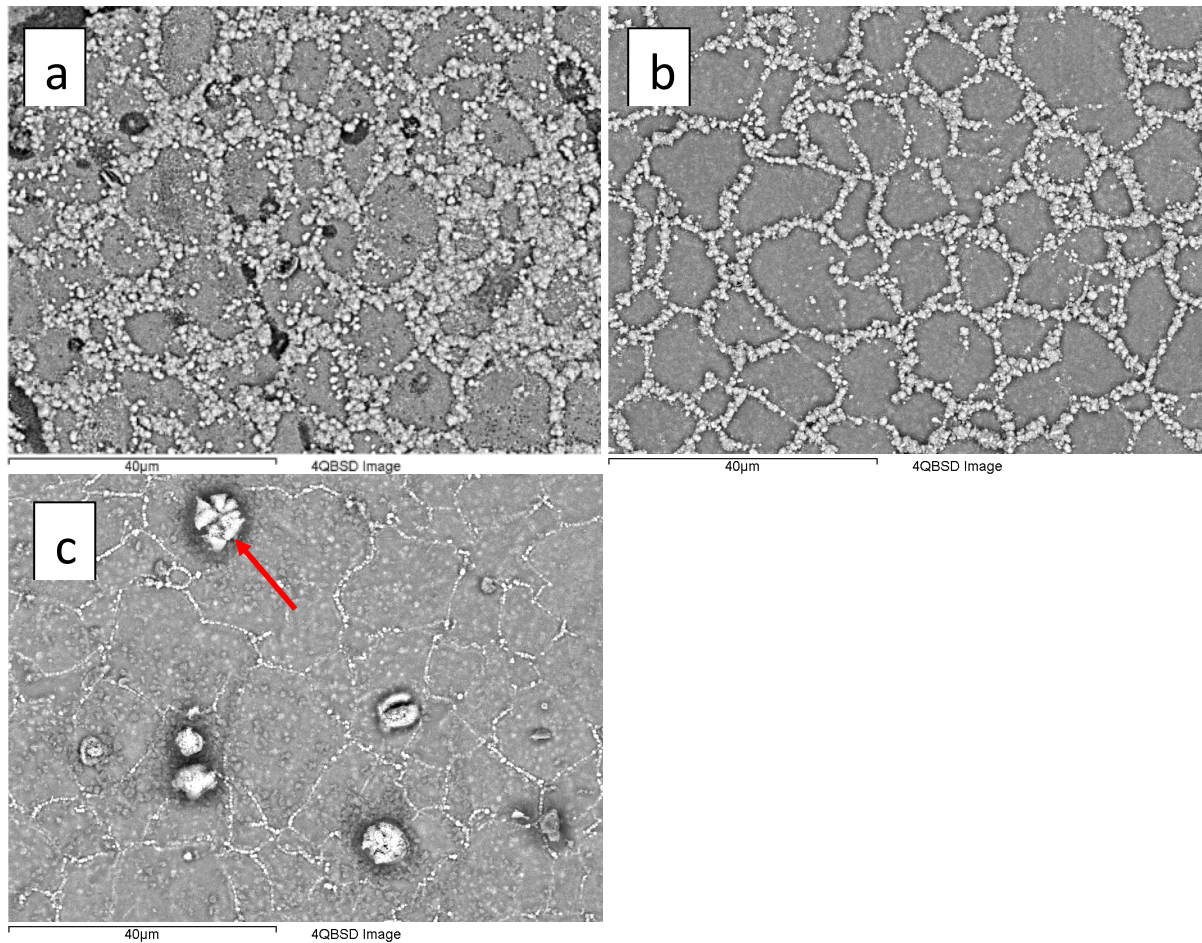


Abbildung 88: REM-Aufnahme der Oberfläche von vierfach mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substraten nach der Auslagerung für 800 h in H_2O/CO_2 -Atmosphäre bei 808 °C (a), 804 °C (b) und 797 °C (c). Neben einigen Durchbrüchen von beispielsweise Nb (Pfeil), bildet sich eine Fischernetzstruktur aus

Abbildung 89 zeigt ein Elementverteilungsbild des ersten Schnitts. Die „Zungen“ können dadurch als Nb-Oxide identifiziert werden, die durch Oxidation der im Substrat vorliegenden Nb-Karbide in die Schicht wachsen. Gebremst wird dieses Einwachsen an einer Stelle an der der Elementscan Si detektierte. In der Übergangszone Schicht-Substrat ist Ti lokal angereichert, während Fe und Ni im Substrat verbleiben. Chrom diffundierte durch die Schicht und bildete an der Oberfläche Chromoxide. Zusätzlich zeigte sich eine Schichtung der Elemente Cr und Al, hervorgerufen durch die Behinderung des diffundierenden Chroms an einer Schicht-Schicht-Grenzfläche. Die Auswertung der Elektronenbeugungsmuster aus Schnitt 1 ergaben in der Cr-reichen Zone verschiedene (Cr, Al)-Oxide. In der Al-reichen Zone nahe am Interface wurde θ -(Al, Cr) $_2$ O $_3$ gefunden. Das Auftreten trikliner Phasen im Cr-O- als auch Ti-Al-O-System wäre, aufgrund ihrer d-Werte ebenso möglich, das hier verwendete Rechenprogramm besitzt dafür aber keine Auswertemöglichkeit.

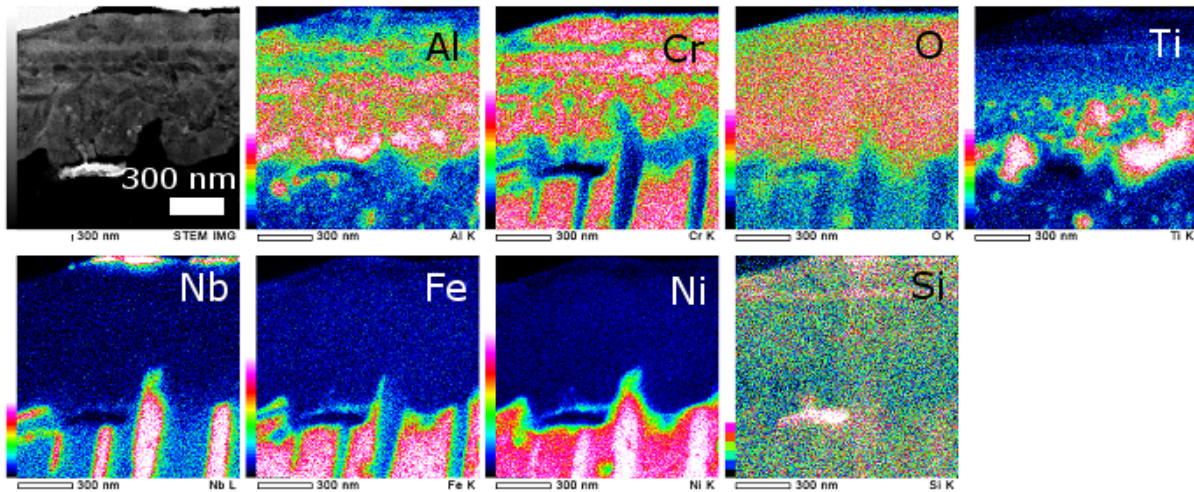


Abbildung 89: Elementverteilungsbild der TEM-Aufnahme aus Abbildung A37

Abbildung 90 zeigt die Stelle an der der zweite FIB-Schnitt aus der Probe genommen wurde (links) und ein TEM-Bild der resultierenden Lamelle (rechts). Die Schicht in Schnitt 2 unterschied sich von der in Schnitt 1 durch die inhomogene Schichtdicke und verlief quer zu einer dunkel erscheinenden Riefe (roter Pfeil). Die dünnen Gebiete an der Riefenstruktur zeigten kaum Cr, während die benachbarten, aufgewölbten Gebiete einen hohen Cr-Anteil aufwiesen.

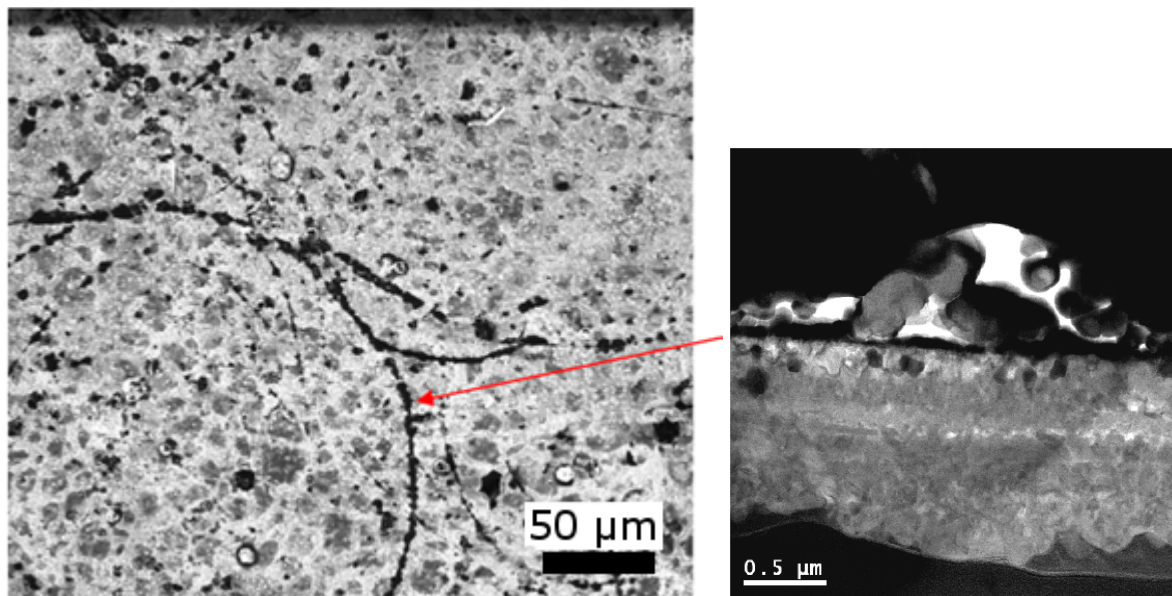


Abbildung 90: Links: Stelle an der per FIB-Schnitt aus einem vierfach mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substrat nach 800 h in 808 °C heißer H_2O/CO_2 -Atmosphäre die rechts sichtbare TEM-Lamelle herauspräpariert wurde (Pfeil)

Gut erkennbar ist in Abbildung 90 rechts die Entstehung von Poren im Substrat an der Grenzfläche zur Schicht durch die Diffusion der Legierungselemente Richtung Oberfläche. Vergleichend mit den Elementverteilungsbildern, beispielhaft dafür Abbildung 91, trat diese Porenbildung verstärkt in der Nähe von Nb- oder Ti-Ansammlungen auf. Auffallend in Abbildung 91 ist der Al-Anteil im Substrat der ein Ni und Nb enthaltendes Teilchen nicht durchdringen kann. An der Stelle an der das zweite große Nb-Ni-Korn auftritt (am Substratinterface), ist keine Chromanlagerung an der Oberfläche zu beobachten. Titan diffundierte gleichmäßig durch die Schicht.

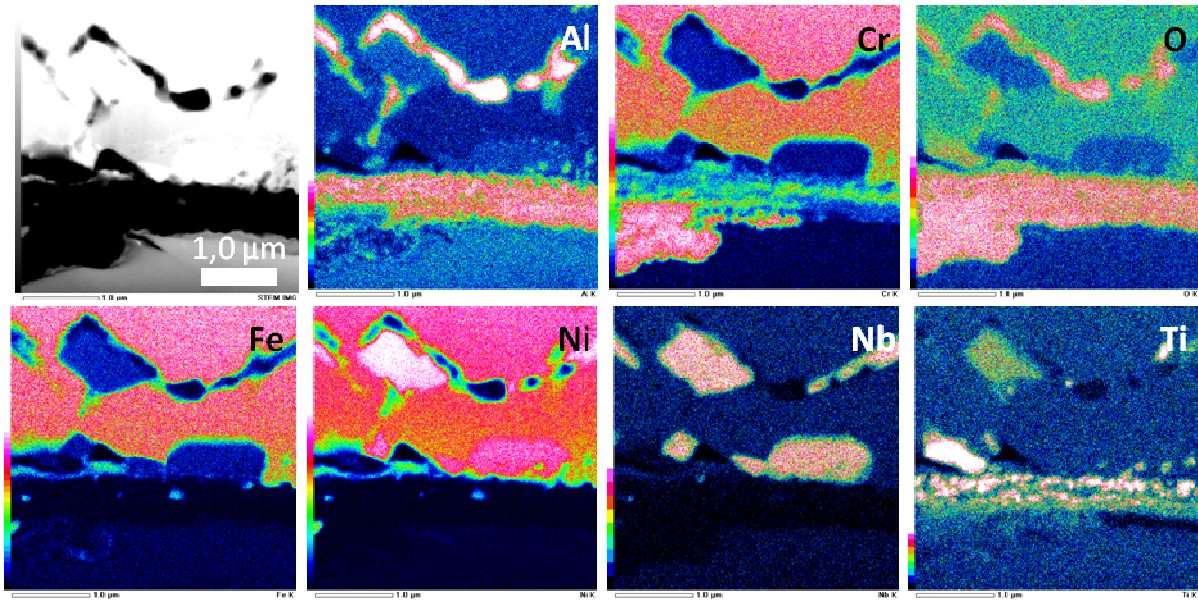


Abbildung 91: Elementverteilungsbild der Schicht-Substrat-Grenzfläche eines vierfach mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats nach 800 h in 808 °C heißer H_2O/CO_2 -Atmosphäre

4.6.2 Schichten auf 1.4301

Abbildung 92 zeigt eine polierte, unbeschichtete (links) und eine vierfach mit mY2B-Sol beschichtete 1.4301-Probe (rechts) nach 100 h Auslagerung bei 600 °C an Luft. Während die Beschichtung eine größere Schädigung verhinderte, bildete die unbeschichtete Probe nur teilweise eine schützende Schicht aus, die sich in NaCl-Lösung als nicht korrosionshemmend erwies (Abschnitt 4.4.5, Proben 29 und 31).

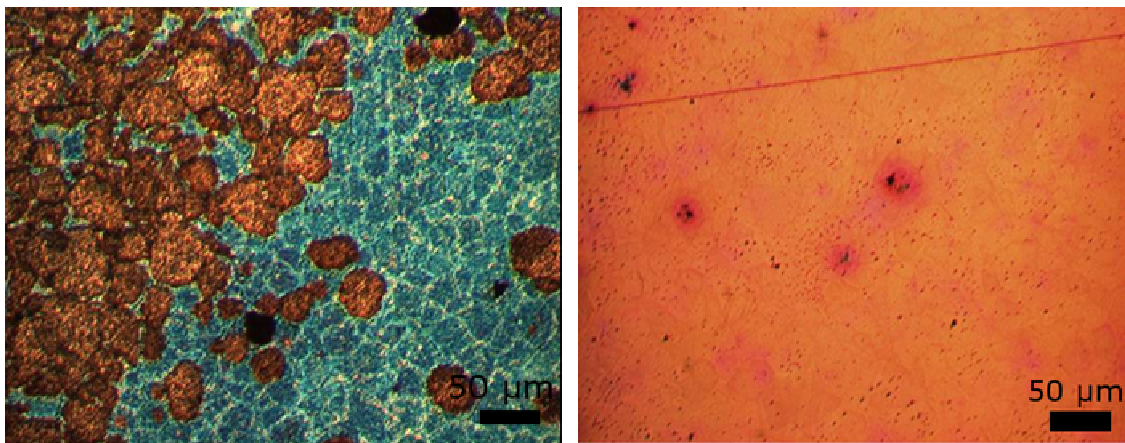


Abbildung 92: Lichtmikroskopische Aufnahme eines unbeschichteten (links) und eines vierfach mit mY2B-Sol beschichteten 1.4301-Substrats nach der Auslagerung bei 650 °C für 100 h

Abbildung 93 zeigt ein vierfach mit mY + 1mol% Fe + PVP-Sol beschichtetes 1.4301-Substrat vor (links) und nach der Temperung für 0,5 h bei 800°C (rechts). Die Schicht wies schon nach der Wärmebehandlung bei 350°C Risse auf, die nach der Auslagerung bei 800 °C verstärkt hervortraten. Wie in Abbildung 93 rechts ersichtlich, diffundierte durch die Risse Material an die Oberfläche. Weitaus kritischer ist die flächige Durchdringung der Schicht mit braunen Stellen, die lediglich eine grünlich schimmernde Netzstruktur von der Schicht erkennen lassen. Eine vergrößerte Darstellung der aufgewachsenen Inseln aufgenommen per Lichtmikroskop und per REM zeigt, dass es sich bei den Inseln um eine poröse, schwammartige Struktur handelt (Abbildung A38).

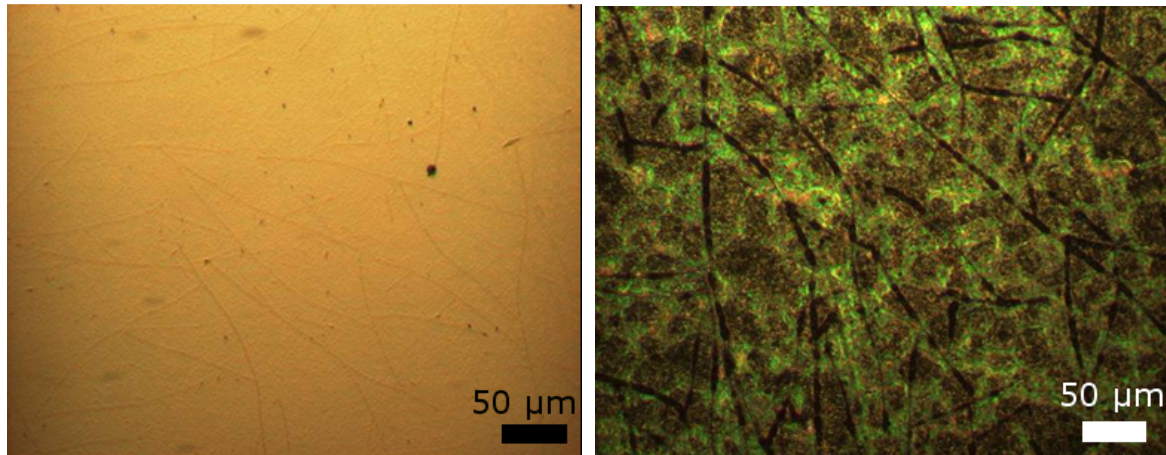


Abbildung 93: Lichtmikroskopische Aufnahme eines vierfach mit $mY + 1\text{mol\% Fe} + \text{PVP-Sol}$ beschichteten 1.4301-Substrats vor (links) und nach der Temperung für 0,5 h bei 800 °C

An den ungestörten Stellen in der Probe sind im TEM die einzelnen durch feine Linien getrennten, glatten Schichten und eine sich ausbildende Diffusionszone gut zu erkennen (Abbildung A39). In der Schicht herrscht eine gleichförmige Al-, Fe-, Cr- Verteilung, wobei Fe und Cr nur in geringer Konzentration in der Schicht auftraten und hauptsächlich in Interface-Nähe konzentriert waren.

Die Dicke der aufgetragenen Gesamtschicht betrug ca. 1 µm. Die Schicht selbst war sehr feinkristallin. Die Elektronenbeugungsmuster (CBED) entsprachen der $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase, die Eisen aufnehmen kann (also $\delta\text{-(Al, Fe)}_2\text{O}_3$). Nur in unmittelbarer Interface-Nähe wurde $(\text{Cr, Fe})_5\text{O}_{12}$ identifiziert.

Die TEM- Lamelle der Insel zerfiel bei der Präparation in Schicht- und Substratanteil, es gelang nur, den Schichtbereich auf das Trägernetzchen zu bringen. Während die Bereiche mit hoher Al-Konzentration weiterhin feinkristallin waren, bildete sich in den Fe-reichen Gebieten ein grobkristallines Gefüge aus.

Die Elementverteilungsbilder in Abbildung 94 zeigen, dass die Aufwölbungen der Oberfläche durch starke Fe-Diffusion durch die Al-Oxidschicht hindurch entstanden. Ni diffundierte an diesen Stellen nur geringfügig, den ungestörten Schichtbereichen vergleichbar, ein. Der Bruch der TEM-Lamelle erfolgte unterhalb der Chromoxidschicht im Interface.

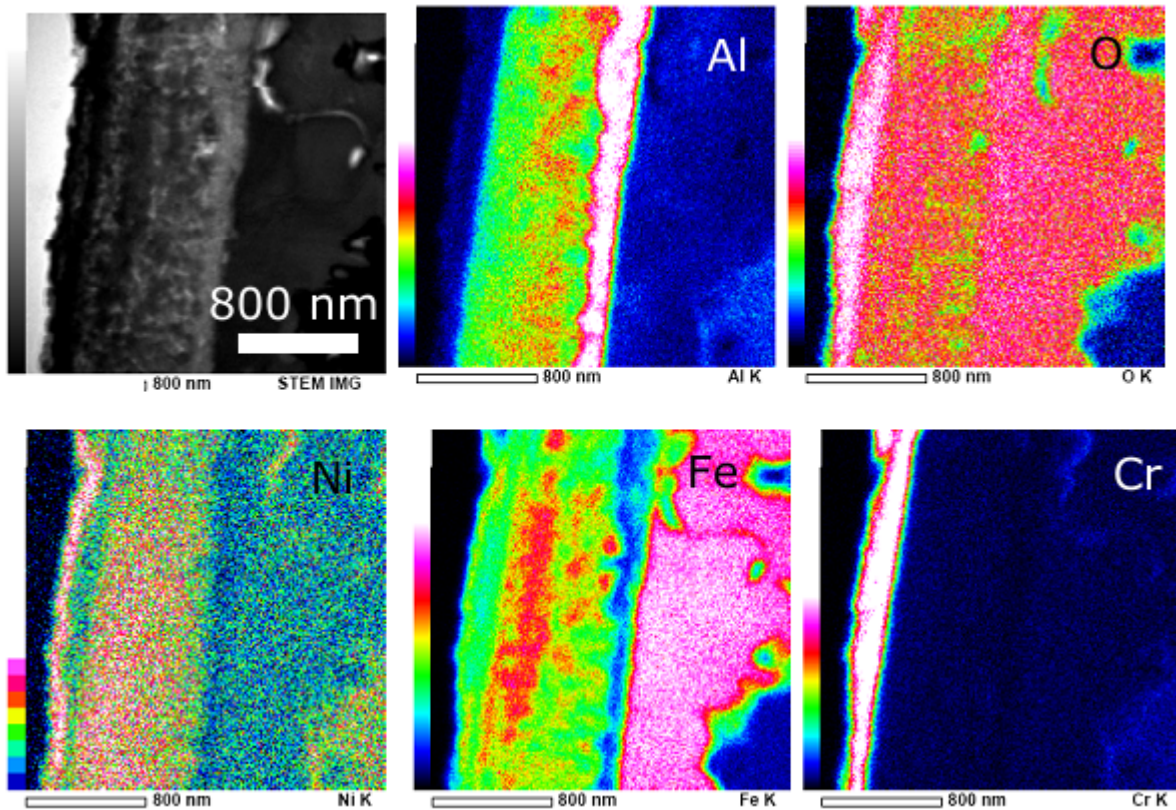


Abbildung 94: Elementverteilungsbild einer sich bei 800°C auf vierfach mit mY + 1 mol% Fe + PVP-Sol beschichteten 1.4301-Substraten bildenden schwammartigen Struktur mit darunterliegender Schicht (Substrat während der Präparation abgefallen).

4.6.3 Schichten auf 1.4922-Substraten

Auslagerung an Luft

Nach der Auslagerung eines vierfach mit mY2B-Sol beschichteten 1.4922-Substrats für 120 h bei 500 °C und 100 h bei 600 °C ergab sich unter dem Lichtmikroskop eine Oberfläche wie in Abbildung 95 zu sehen. Die Schicht wies gleichmäßig verteilt, meist um dunklere Punkte herum, grünlich schimmernde Ringe von ~50 µm Durchmesser auf.

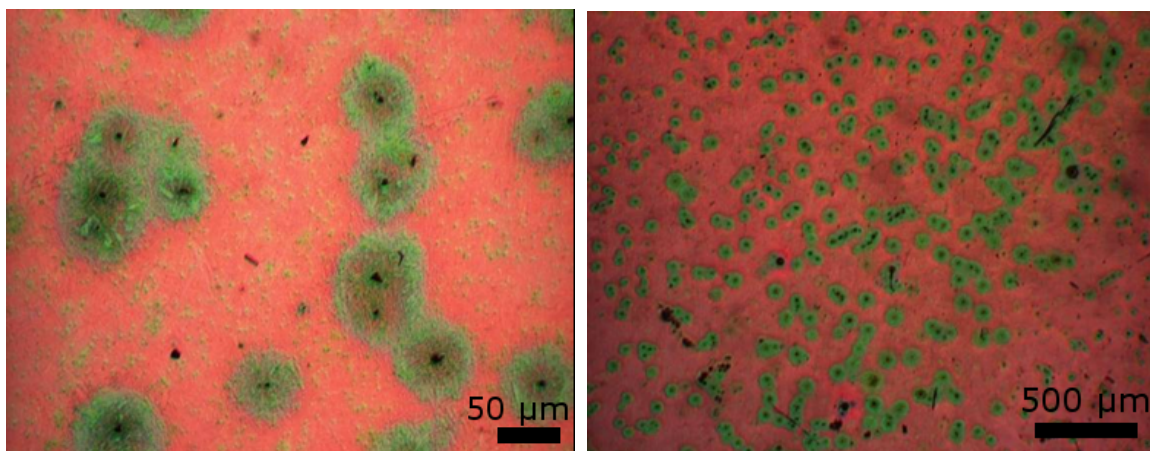


Abbildung 95: Lichtmikroskopische Aufnahme eines vierfach mit mY 2B-Sol beschichteten 1.4922-Substrats nach der Auslagerung für 150 h bei 500 °C und 100 h bei 600 °C in verschiedenen Vergrößerungen

An einer Stelle wurde aus der in Abbildung 95 sichtbaren Oberfläche per FIB-Schnitt eine TEM-Lamelle herauspräpariert. Im Zentrum des Schnitts befindet sich eine kreisrunde Stelle mit ca. 20 μm Durchmesser die heller als ihre Umgebung ist und in deren Mitte eine raue Erhebung erscheint. Im Schnitt befindet sich an dieser Stelle ein ca. 5 μm breites Loch, das mit dem der Beschichtung gleichendem Material gefüllt ist. Die Schicht ist an den übrigen Stellen 0,5 μm dick. An einer Stelle wurde das gefüllte Tal von Elementen aus dem Substrat heraus durchwachsen (Abbildung A40).

Die Elementverteilungsbilder der TEM-Lamelle zeigt Abbildung 96. Das große Loch ist mehrheitlich mit Aluminiumoxid gefüllt. Cr diffundierte in die Schicht ein, jedoch ungleichmäßiger als für dünnere Schichten beobachtet. Vor dieser Cr-Front (zur Oberfläche hin) war die Fe-Front weniger ausgeprägt, dafür gab es Fe-Durchbrüche, die auch schon in der REM-Abbildung des FIB-Schnitts (Abbildung A40 rechts) zu erkennen waren. In der Grube waren neben dem Aluminiumoxid und den Legierungselementen des Stahls auch Ca-haltige Nadeln nachweisbar.

Das in Abbildung 96 sichtbare ungefüllte Loch (Pfeil) war zu klein um Sol während der Beschichtung hineinfließen zu lassen. Darüber setzt sich die Schicht kontinuierlich fort.

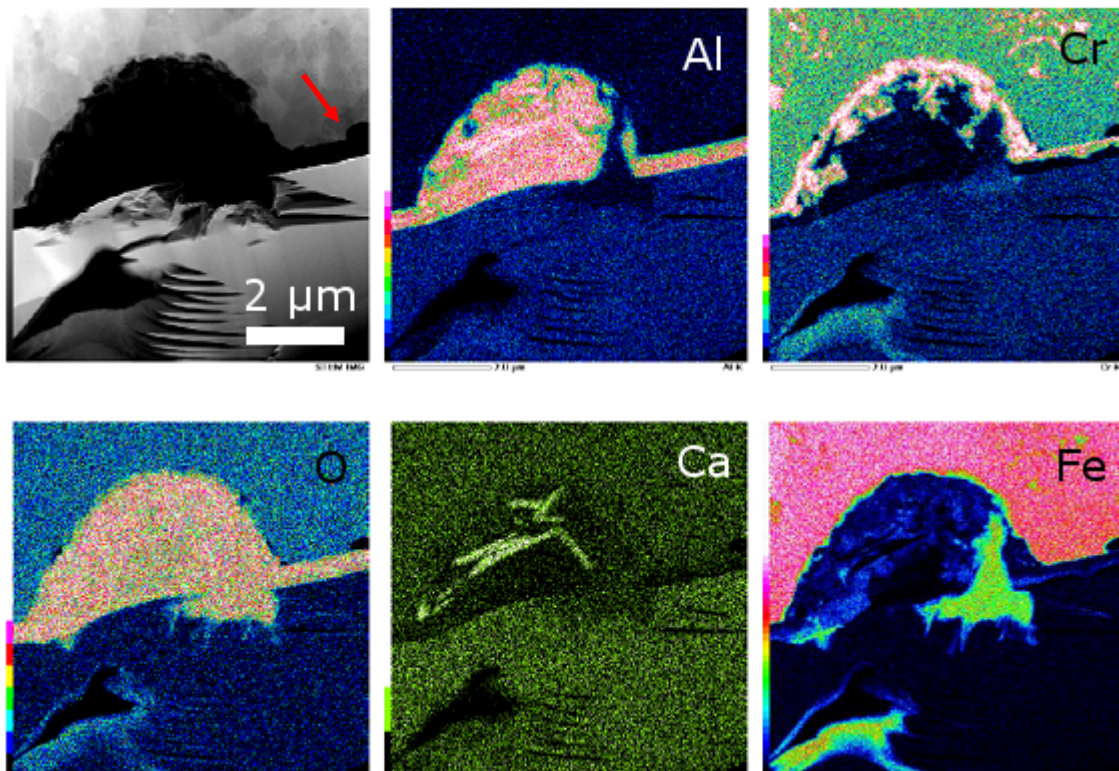


Abbildung 96: Elementverteilungsbild der TEM-Lamelle aus Abbildung A40 rechts

Eine Probe mit derselben Behandlung wie die in Abbildung 95 gezeigten Probe nach der zusätzlichen Auslagerung für 50 h, 100 h, und 500 h bei 650 °C zeigt Abbildung A41. Zusammen mit der in Abbildung A41 links gezeigten Probe wurde ein vierfach mit mY2B + 5 mol% Cr – Sol beschichtetes 1.4922-Substrat ausgelagert. Die Entwicklung von dessen Oberfläche ist in Abbildung A41 b (nach 50 h), d (100 h), und f (500 h) zu sehen. Die Oberfläche der Probe mit der undotierten Beschichtung zeigt bis 100 h eine zunehmend grüne Einfärbung, die nach 500 h von braunen Streifen wieder verdrängt wurde. An den dunkleren Punkten, an denen die Grünfärbung zuerst auftrat, lässt sich nun wieder eine rosa Färbung erkennen. Die mit Cr dotierte Beschichtung zeigt im Lichtmikroskop nur einen Farbumschlag ins Braune. Eine gleichzeitig mit ausgelagerte, unbeschichtete Probe wies anschließend eine dunkle, stark zerklüftete Oberfläche auf (nicht gezeigt).

Die Massenzunahme in mg/cm^2 für das beidseitig mit undotiertem Sol beschichtete und das unbeschichtete 1.4922-Substrat nach 120 h bei 500 °C, 100 h bei 600 °C und 500 h bei 650 °C zeigt Abbildung 97. Nach insgesamt 720 h Auslagerung betrug die Massenzunahme der unbeschichteten Probe 2,62 mg/cm^2 , die der beschichteten 0,05 mg/cm^2 . Der Unterschied in der Massenzunahme war erst ab 600 °C zu detektieren und verstärkte sich nochmals bei Erhöhung der Auslagerungstemperatur. Bei dem sehr geringen Massezuwachs der beschichteten Probe ist zu beachten, dass die Ränder beim Spin-coating nicht beschichtet werden können und somit, neben den Löchern in der Beschichtung, für einen Massezuwachs sorgen könnten. Dem gegenüber steht der anfängliche Ausbrand von noch vorhandener Organik in der Schicht oder ein mögliches Abdampfen von Elementen an der Probenoberfläche.

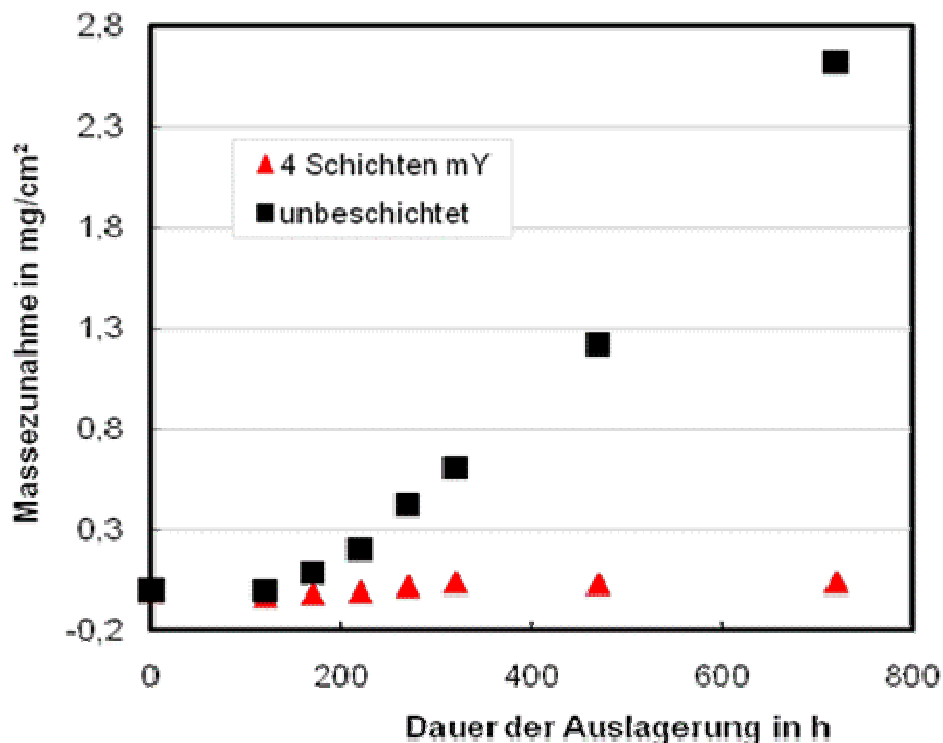


Abbildung 97: Massenzunahme in mg/cm^2 für ein beidseitig mit mY- Sol beschichtetes und ein unbeschichtetes 1.4922-Substrat nach 120 h bei 500 °C, anschließend 100 h bei 600 °C, und 500 h bei 650 °C

Abbildung 98 zeigt die UV-vis-Spektren der bei 650 °C ausgelagerten, beidseitig vierfach mit mY2B-Sol beschichteten 1.4922-Probe vor und nach der thermischen Belastung. Zu erkennen ist die Abnahme in den Amplituden bei geringerer Wellenlänge für die thermisch belastete Probe und damit eine geringere optische Homogenität der Schicht.

Die Auswertung der Schichtdicken mittels Shimadzu-Software ergab für $n = 1,5$ eine um $\Delta h \approx 100$ nm dickere Schicht nach der Auslagerung bei 650 °C gegenüber den frisch hergestellten vierfach mit mY2B-Sol beschichteten 1.4922-Substraten. Aus der Auswertung der Interferenzmuster resultiert immer das Produkt aus Schichtdicke und Brechungsindex. Die zu hohe Schichtdicke könnte damit zu erklären sein, dass der Brechungsindex der Schicht durch eindiffundierte Elemente verändert wurde. Bei Annahme einer konstanten Schichtdicke müsste der Brechungsindex der Schicht bei etwa $n = 1,9$ liegen.

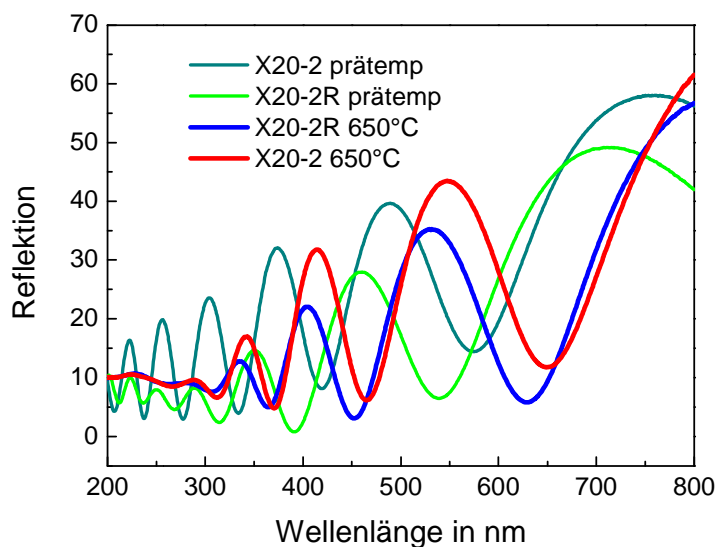


Abbildung 98: UV-vis-Spektren eines, beidseitig vierfach mit mY2B-Sol beschichteten 1.4922-Substrats vor und nach der thermischen Belastung bei 650 °C

Auslagerung in Argon

Die Auslagerung eines vierfach mit mY2B-Sol beschichteten 1.4922-Substrats in Argon für 169 h bei 650 °C ergab die in Abbildung 99 gezeigte, per REM erhaltene Oberfläche. In der höheren Vergrößerung (rechts) ist eine streifenartige Strukturierung der Oberfläche zu erkennen. Elementscans über der ungestörten Oberfläche ergaben hauptsächlich Al und O zusammen mit den durchscheinenden Elementen aus dem Substrat. Die sichtbaren Störstellen und Auswüchse konnten als hauptsächlich Chromoxid bestimmt werden.

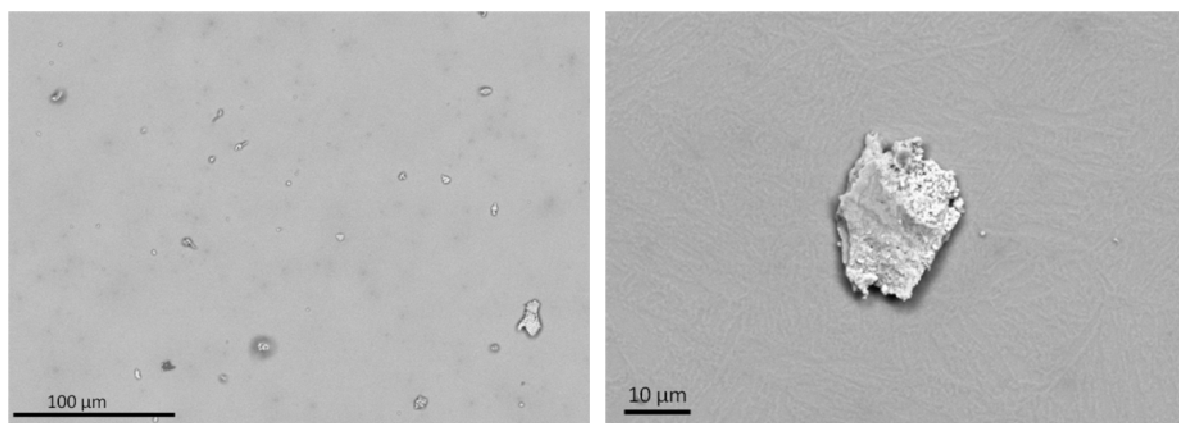


Abbildung 99: Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines vierfach mit mY2B-Sol beschichteten 1.4922-Substrats nach der Auslagerung für 169 h bei 650 °C in Argon

Abbildung 100 zeigt die TEM-Aufnahme der in Argon ausgelagerten Probe. Wieder ergab sich eine sehr feinkristalline, insgesamt ca. 400 nm dicke Beschichtung, deren nacheinander abgeschiedene Einzelschichten deutlich sichtbar sind. Am Interface bildete sich eine Diffusionszone mit der Entstehung von Poren.

Während der Untersuchungen stellte sich heraus, dass der feinkristalline Schichtbereich unter der Schichtoberfläche im Elektronenstrahl sehr instabil war und sowohl EDX- Linescans und -Punktanalysen als auch SAD-Elektronenbeugung zu Löchern führte. Dieser Effekt war in der Diffusionszone weniger stark.

Die EDX- Verteilungsbilder zeigen, dass hauptsächlich Mn-Diffusion stattfand, während Fe und Cr nur wenig diffundiert waren (siehe Abbildung A42). Zu beachten ist, dass Mn in einer quantitativen Darstellung weitaus weniger ins Gewicht fallen würde, da in der Legierung selbst nur ~0,5 at% Mn vorliegen.

Die SAD-Beugungsmuster des feinkristallinen Schichtbereiches konnten als $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ identifiziert werden, die CBED-Beugungsmuster aus dem Diffusionsgebiet entsprachen MnAl_2O_4 (oder einer ähnlichen kubische Phase) und $\delta\text{-(Al, Mn)}_2\text{O}_3$.

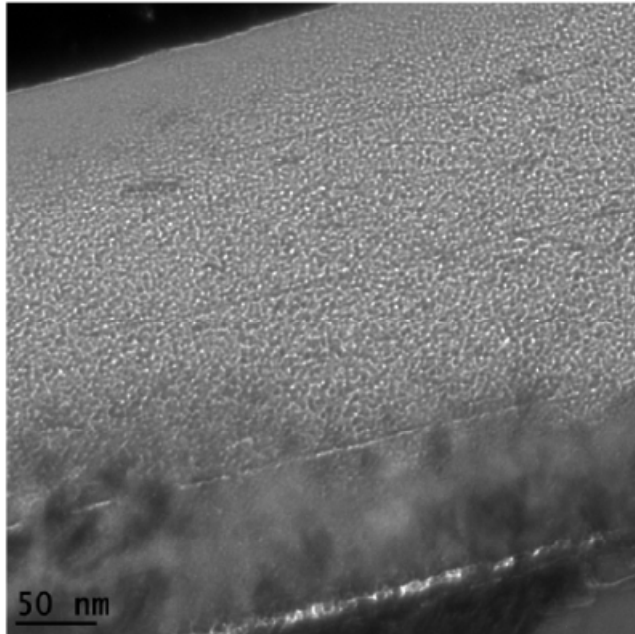


Abbildung 100: TEM-Aufnahme eines vierfach mit mY2B-Sol beschichteten 1.4922-Substrats nach der Auslagerung für 169 h bei 650 °C in Argon

Oxyfuelbedingungen $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2$

Die Darstellung der Oberfläche einer für 1000 h bei 600 °C in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2$ – Atmosphäre ausgelagerten vierfach mit mY2B-Sol beschichteten 1.4922-Probe im REM zeigt Abbildung 101. Die Beschichtung ist mehrheitlich intakt, weist aber lokale Beschädigungen in der Größenordnung zwischen 2 μm und 30 μm auf. Die Elementanalyse ergab für die „Kette“ in Abbildung 101 links hauptsächlich Fe und O, möglicherweise handelte es sich hier um eine beschleunigte Oxidation im Bereich eines in oder unter der Beschichtung vorhandenen Kratzers. Die dunkler erscheinenden Partikel bestehen aus Ca und Si und lassen daher auf Verunreinigungen durch Staub oder Reste des Wasserdampfes schließen.

Zu erkennen ist in Abbildung 101 rechts die auftretende Fischernetzstruktur durch Diffusion von Substratelementen durch die intakte Schicht an den Korngrenzen des Substrats.

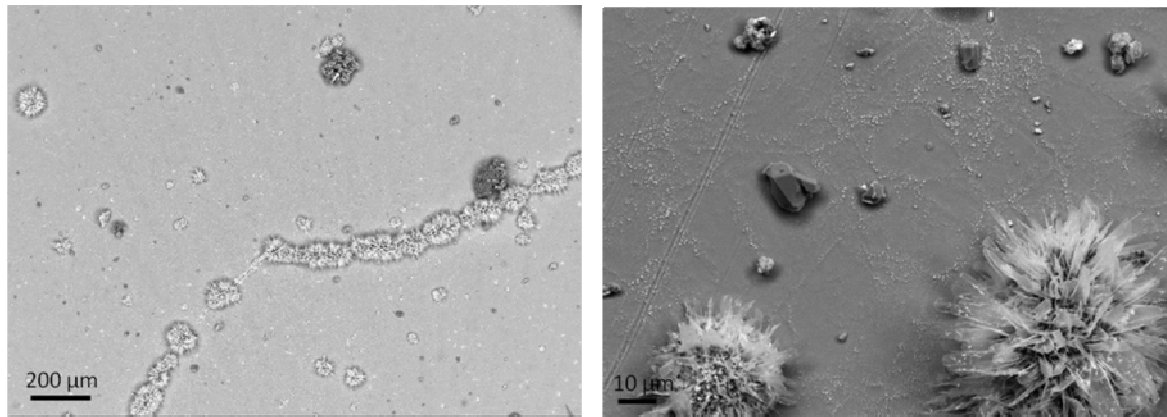


Abbildung 101: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines vierfach mit mY2B-Sol beschichteten 1.4922-Substrats nach der Auslagerung für 1000 h bei 600 °C in $H_2O-CO_2-O_2$

Abbildung 102 zeigt den Querschliff der unter Oxyfuelbedingungen ausgelagerten Probe. Erkennbar ist eine über weite Strecken glatte Oberfläche, die jedoch an manchen Stellen von Oxidationsprodukten durchbrochen wird, die dann auch in das Substrat hineinwachsen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass die lokalen Defekte mit Korrosionsprodukten gefüllt sind.

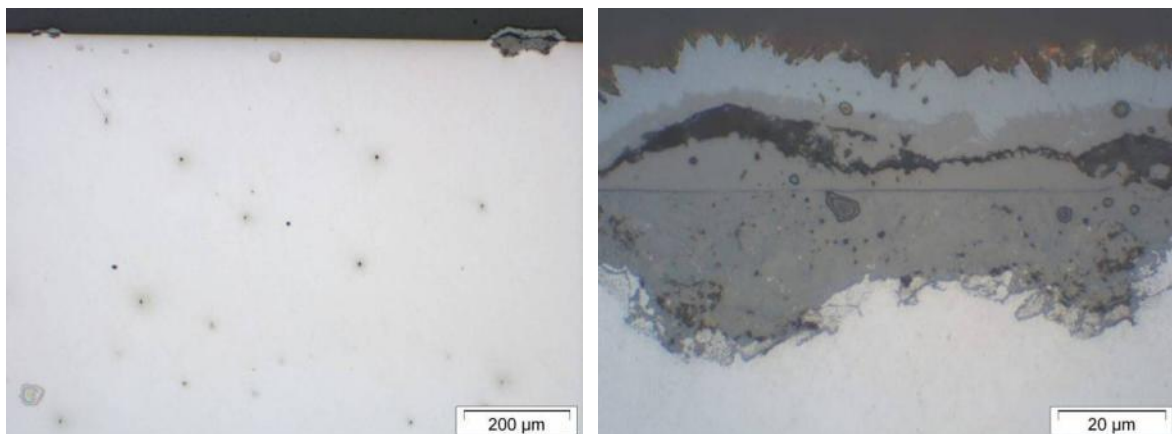


Abbildung 102: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Querschliffs eines vierfach mit mY2B-Sol beschichteten 1.4922-Substrats nach der Auslagerung für 1000 h bei 600 °C in $H_2O-CO_2-O_2$

Die Untersuchung der in $H_2O-CO_2-O_2$ ausgelagerten Probe mittels TEM ergab eine etwa 400 nm dicke Al_2O_3 -Schicht, die nahe der Oberfläche eine feinkristalline Mikrostruktur aufweist. Im Schichtgebiet nahe dem Interface zum Stahl gibt es eine gut sichtbare, leicht wellige Diffusionszone mit größeren, besser ausgebildeten Kristalliten.

Weder am Interface noch in der Schicht wurden Poren gefunden, obwohl die EDX-Elementverteilungsbilder in Abbildung A43 zeigen, dass die Kontraste der Diffusionszone hauptsächlich durch die Eindiffusion von Cr und Mn aus dem Stahl in die Schicht entstanden sind. Im feinkristallinen Schichtanteil in Oberflächennähe fanden sich Spuren von Fe. Mit der Elektronenbeugung konnten dort einkristalline Gebiete um 10 nm gefunden werden, deren Beugungsmuster zu $\delta-Al_2O_3$ passen. Die Bildung wasserhaltiger Phasen, wie z.B. $Al_{11}O_{16,5}(H_2O)_{1,5}$ oder Nordstrandit ($Al(OH)_3$ (triklin)) kann nicht ausgeschlossen werden. Im Bereich der größeren Kristallite (> 20 nm) in der Cr-reichen Diffusionszone am Interface gelang es zwar Einkristallbeugungsmuster zu erzeugen, die aber immer mehrdeutig waren. Dieser Probenbereich ist mindestens zweiphasig.

5. Diskussion

5.1 Sole

5.1.1 Teilchengrößen, Viskosität und Al-O-Speziation modifizierter Yoldas-Sole

Zur Gewährleistung einer industriell verlässlichen Anwendbarkeit sind eine hohe Stabilität der Sole und eine geringe Teilchengröße erstrebenswert. Beide Eigenschaften stehen im Zusammenhang mit der pH-abhängigen Al-O-Speziation.

Ein weiterer entscheidender Beschichtungsfaktor ist die Viskosität. In [Dre07b] wurde bei einem Al/Nitrat-Verhältnis von 0,6 und bis 24,6 m% Feststoffgehalt newtonsches Verhalten festgestellt. Für Sole ohne organische Additive konnte dieses Verhalten bestätigt und analoge Viskositätswerte gefunden werden.

Die hohe Stabilität der mY-Sole ohne 2-Butanol, die auch nach 917 Tagen nach der Hydrolyse im Schnitt eine mittlere Teilchengröße Z_{AVE} von nicht über 100 nm aufwiesen, wurde schon in [Dre07b] erwähnt. Demnach beruht diese Spezialität der modifizierten Yoldas-Sole auf den sich hier ausbildenden Al_{13} -Ionen, die die Böhmit-Partikel stabilisieren und so Agglomerationen vermeiden. Die Untersuchung der Sole per ^{27}Al -NMR zeigte mit dem Alter eine Änderung der Al_{13} -Konzentration, die bei Erhitzen rückgängig gemacht werden konnte. Dies geht überein mit der sich wieder absenkenden Teilchengröße der erwärmten Sole. Frühere Untersuchungen per NMR [Nof06] belegten für die mY-Sole das Vorhandensein von Monomeren, Dimeren, Al_{13} -Ionen und höher polymerisierten AlO_6 -Gruppen. Deren Konzentration hängt vom pH-Wert ab [Du09]. In [Dre07b], [Ass88] und [Nof06] wurde ein Verschwinden der Al_{13} -Ionen bei $pH < 3$ festgestellt, der pH-Wert in den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Solen liegt immer darüber. Mittels quantenchemischer Berechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie und einer kinetischen Analyse von Yang et al. [Yan10] und den experimentellen Befunden von Chen et al. [Che07] ergibt sich folgendes Bild. In gealterten Solen befinden sich hoch polymere Spezies (ähnlich $[Al_{13}]_n$) und Böhmit. In den frisch hergestellten Solen befinden sich dagegen mehr Trimere und Al_{13} . Längere Heizzeiten bei Solen die nur Al_{13} beinhalten ändern diese nur sehr geringfügig [All03], [Fu91]. Ein Erwärmen spaltet dagegen die Hochpolymere. Die sich bildenden Al_{13} -Ionen und Monomere können sich dann zu Al_{30} -Clustern verbinden. Diese verschiedenen Umwandlungsvorgänge sind graphisch in Abbildung 103 in der Zusammenfassung von Chen et al. zu sehen [Che07]. Darin wird die pH-Abhängigkeit der Al-O-Speziation in den Solen sichtbar. Wichtig wird dies, da die unterschiedlichen Ionen im Verlauf der Phasentransformationen für unterschiedliche Übergangstonerden sorgen [Meh05].



Während die weniger gealterten Sole mit 2-Butanol in der Darstellung für breite Al-Linien (Abbildung 20) noch bei 7 ppm Böhmit formende Spezies [Naz90] zu erkennen sind, zeigen die älteren Sole ohne 2-Butanol bei 13 ppm mehr hoch polymere Spezies an [Nof06], [Ber86], [Mas94].

Ältere Sole zeigen ebenso einen Peak bei 70 ppm für das Vorhandensein von AlO_4 als Teil des Al_{30} gebildet aus Monomeren und Al_{13} [Phi03], [All03]. Allouche et al. fanden Al_{30} nach 6 Monaten Alterung bei Anwesenheit von Na^+ -Ionen [All03]. In dieser Arbeit traten Al_{30} -Ionen nur nach Erwärmen der Sole, aber nicht durch Alterung, auf.

Der sich ergebende Unterschied der Teilchengrößenverteilungen in Bezug auf die Verdünnung vor der Messung mit Lösungen mit $\text{pH} = 3$ und $\text{pH} = 7$ ist auf die Aggregation bei $\text{pH} = 7$ zurückzuführen. Die resultierende Differenz in der Intensitätsverteilung (siehe Abbildung 14, Abschnitt 4.1.2) macht sich für die großen Teilchen stärker bemerkbar, da die Streuintensität aller Partikel proportional zur sechsten Potenz des Durchmessers ist. Dies wird rechnerisch deutlich, wenn beispielhaft eine Verteilung mit 99% 1 nm großen und 1% 10 nm großen Teilchen in der Messflüssigkeit angenommen wird. Die Intensität wird nun für 99% der Teilchen bei 1 stagnieren, während die 10 nm Teilchen eine Intensität von 10^4 zur Gesamtmessung beitragen.

Die Beimischung von 2-Butanol ($\eta = 2,49 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ [Gon04]) zeigte keinen messbaren Einfluss auf die Viskosität, weil bei den mY-Solen schon eine Viskosität um diesen Wert vorliegt.

Die Erhöhung der Viskosität durch PVP - Zugabe wird in [Dre07b] aufbauend auf der Theorie von Bajpai et al. [Baj00] mit der Interaktion der Teilchen mit dem PVP erklärt, das via Wasserstoffbrückenbindungen an den Al-OH-Gruppen adsorbieren kann. Diese Adsorption führt zu einer Erhöhung der Teilchengröße (siehe Tabelle A1 und Abbildung 15, Abschnitt 4.1.2).

In [Dre07b] wurde keine Änderung der Al-O-Speziation durch PVP-Zugabe per NMR nachgewiesen. Die hier untersuchte Zugabe von PVA wirkt sich ebenfalls nicht aus (siehe Abbildung 20 und A2, Abschnitt 4.1.5). Dieses Ergebnis belegt erneut, dass die Al-O-Speziation maßgeblich vom pH-Wert bestimmt wird. Dieser ändert sich bei Zugabe der hier verwendeten organischen Additive nicht.

5.1.3 Einfluss der Dotierungen mit Fe^{3+} - und Cr^{3+} -Ionen

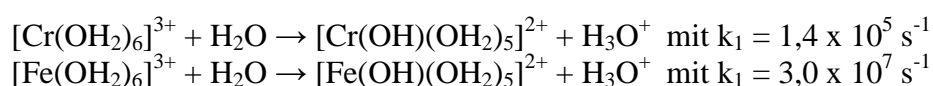
Der gesteuerte Einbau der Dotierungen in die Schicht bedingt die definierte Zugabe der Kationen zu den Solen. Die Anforderungen an die Sole bleiben dieselben wie in Abschnitt 5.1.1 genannt.

Durch die Dotierungen sind Alterungsprozesse durch Bildung von Niederschlägen möglich. Für reine Fe(III)-Sole ist die Bildung von α -Fe-OOH (Goethit) bzw. α - Fe_2O_3 (Hämatit) und die in der Literatur beschriebenen Teilprozesse von Brinker und Scherer [Bri90] dargestellt. Diese Prozesse erklären auch die in 1 mol% Fe-dotierten Solen nach wenigen Tagen auftretenden braunen Niederschläge bzw. die schnelle Gelierung bei Zuführung zu hoher Temperatur während der Synthese.

Bei Dotierungen mit 1 mol% Fe^{3+} - Ionen senken ausfallende Fe-O-Spezies den Feststoffgehalt und die messbare Teilchengröße im verbleibenden Sol. Lopes et al. erwähnen ebenfalls den Ausfall eines Niederschlags aus Fe-Lösungen bei pH = 3,5 - 4 [Lop02].

Das mit 2 mol% Fe^{3+} - Ionen dotierte Sol zeigte keinen Niederschlag. Zur Klärung dieser Unterschiede sind weitere Untersuchungen notwendig.

In Cr-dotierten Solen wurde bisher, d.h. 12 Monate nach der Herstellung der Sole keine Niederschläge beobachtet. Für dieses unterschiedliche Verhalten spielt die langsamere Hydrolyse von $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ im Vergleich zu $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, ausgedrückt in den Geschwindigkeitskonstanten k , eine Rolle [Bri90].



Außerdem zeigt die pH-Abhängigkeit der Fe-O- und Cr-O-Spezies in wässrigen 0,1 molaren Nitratlösungen merkliche Unterschiede [Kop03]. In dem für die Sole relevanten pH-Bereich um pH = 3,5 sollten für Fe^{3+} polynukleare Hydroxokomplexe dominieren (siehe auch [Dan94]), während im Falle des Cr^{3+} noch merkliche Anteile von Monomeren auftreten. Dies sorgt für eine höhere Stabilität der Cr^{3+} -dotierten Sole im Gegensatz zu den Fe^{3+} -haltigen. Pflitsch et al. dotierten Alumo-Sole aus Aluminium Tri-Isopropoxid, Essigsäure und Diethylenglycolmonoethylether mit Cr. Zur Dotierung wurde Chromacetylacetonat verwendet. Diese Sole mit einer Cr^{3+} - Konzentration von 0 mol% bis 0,067 mol% (bzgl. Al_2O_3) waren ebenfalls über einige Wochen stabil [Pfl08].

Die Ergebnisse der UV-vis-Spektroskopie für Fe^{3+} - und Cr^{3+} -dotierte Sole lassen einen signifikanten Einfluss von Art und Konzentration der Dotierstoffe auf die Extinktion erkennen. Die Fe^{3+} -Ionen erreichen schon mit der Dotierung von 2 mol% Fe^{3+} durch die hohe Absorption der charge-transfer-Banden die Erfassungsgrenze des Detektors. Die d-d-Übergänge der Cr^{3+} -Ionen mit den Banden im sichtbaren Bereich sind selbst für Sole mit 10 mol% Cr^{3+} noch klar zu erkennen. Das Absorptionsmaximum von Fe^{3+} in wässriger Lösung

liegt bei $\lambda_{\max} = 240 \text{ nm}$ und der Absorptionskoeffizient $\epsilon \sim 4100 \text{ L}/(\text{cm}\cdot\text{mol})$ [Ste08]. Für mY-Sole mit 1 mol% Fe^{3+} ergibt sich somit eine Extinktion von rund 60, die Erfassungsgrenze des Detektors beträgt 5.

Für die Cr-dotierten Sole ist es möglich zwei Beobachtungen zu diskutieren: a) Die Unterschiede in Lage und Intensität der Banden in Sol und Lösung und b) Erhöhung der Extinktion der Sole bei Alterung.

Torapava et al. [Tor09] untersuchten die Chrom(III)-Speziationen in wässriger Lösung im pH-Bereich von $\text{pH} = 2 - 5,2$. Dabei wurde festgestellt, dass mit ansteigendem pH die Bildung polynuklearer Hydroxokomplexe zunimmt. Dadurch verschob sich der Peak von 408 nm bei $\text{pH} = 2,2$ bis $\text{pH} = 2,5$ auf 427 nm bei $\text{pH} = 3,4$ bis $\text{pH} = 3,8$. Stünzi et al. [Stü83] berichten, dass die Bildung komplexerer Cr-O-Spezies eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen zur Folge hat. Beispielhaft ergibt die Ausbildung des Hexamers eine Wellenlängenverschiebung der Extinktionsmaxima von ursprünglich 408 nm und 575 nm auf 426 nm und 585 nm. Montanari et al. [Mon94] mischten Chromnitratlösung mit hydrolysiertem Polyacrylamid und stellten mit NaOH oder HCl den pH-Wert ein. Sie fanden einen Anstieg in der Intensität der drei gefundenen Peaks (264 nm, 426 nm und 580 nm) mit der Zeit durch die Interaktion mit dem Polyacrylamid. Das von ihnen erwartete Maximum bei $\lambda = 410 \text{ nm}$ verlagerte sich zu $\lambda = 428 \text{ nm}$ durch die Organikzugabe. Eine Senkung des pH-Wertes bewirkte eine Peakverschiebung zu geringeren Wellenlängen.

Die in der vorliegenden Arbeit in der Lösung auftretenden Peaks haben ihre Maxima bei 408 nm und 575 nm und in den Solen bei 397 nm und 570 nm. Unterschiede zwischen den beiden unterschiedlichen Messreihen liegen in den pH-Werten, wie aus Abbildung 104 ersichtlich, und den Al-O-Ionen.

Während der pH-Wert bei den dotierten mY-Solen konstant bleibt, ist dieser bei den Lösungen niedriger und nimmt aufgrund des steigenden Nitrat zu Wasser-Verhältnisses ohne stabilisierende Al-O-Ionen weiter ab. Die pH-Wert-Änderung der Lösungen im hier vorliegenden Bereich wirkt sich offenbar zu gering auf den Anteil der Monomere und polynuklearen Spezies aus um eine sichtbare Verschiebung der Banden zu bewirken (analog zu [Tor09]).

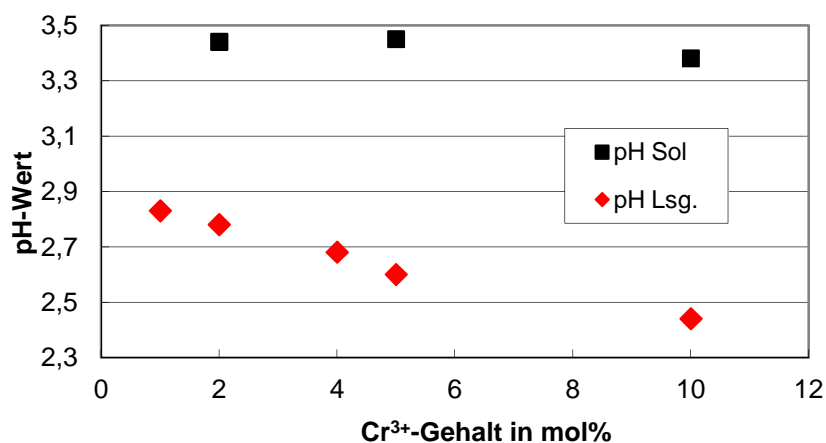


Abbildung 104: Änderung des pH-Wertes von Cr-dotierten mY-Solen und Chromnitratlösungen in Abhängigkeit des Chromgehalts

Im Sol werden die Banden trotz des höheren pH-Wertes und der damit gegebenen Möglichkeit zur Bildung polynuklearer Spezies zu den kürzeren Wellenlängen von 397 nm und 570 nm verschoben. Eine Erklärung kann die Bildung von Al-Cr-O-Mischspezies sein.

Eine solche wurde von Tsuchida et al. für Cr^{3+} -dotierte Pseudoböhmiten beschrieben [Tsu83]. Die den Cr-O-Monomeren zuzuordnenden Banden bei geringeren Wellenlängen in den Solen können nach Toranzo et al. mit der höheren Polymerisationsneigung der Al^{3+} -Ionen erklärt werden. Durch die Bildung der Al_3 -Polykationen werden die meisten OH-Ionen gebunden, so dass nicht mehr genügend Ionen zur Bildung höherpolymerer Cr-O-Spezies vorhanden sind [Tor97].

In Abbildung 105 sind die unterschiedlichen Höhen der Peaks aus Abbildung 19, Abschnitt 4.1.4 als Funktion des zudotierten Chroms in mol% aufgetragen. Ersichtlich werden daraus die unterschiedlichen Steigungen der Ausgleichsgeraden, die bei der Lösung niedriger ist, als in den Cr-dotierten Solen. Ein Vergleich der Nulldurchgänge der Trendlinien ergibt eine dreimal so hohe Verschiebung der Geraden der Sole zu höheren Extinktionen wie die der Lösung. Da im Sol Nanometer-Teilchen vorhanden sind, ist mit Streueffekten zu rechnen. Damit resultiert für das Sol von Beginn an eine höhere Extinktion. Das Vorhandensein unterschiedlicher Spezies mit unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten in Lösung und Sol erklärt die differierenden Anstiege. Auch Toranzo et al. [Tor97] weisen auf eine Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten vom Polymerisationsgrad der Cr-O-Spezies hin.

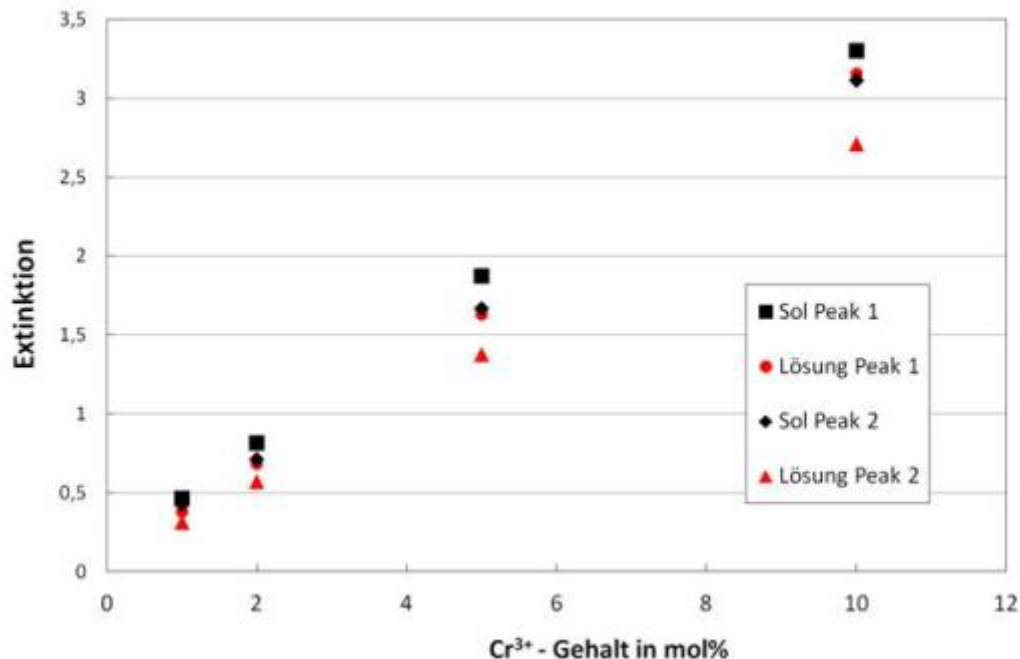


Abbildung 105: Höhe der Extinktionsmaxima von frisch hergestellten Lösungen und mY-Solen in Abhängigkeit von der zudotierten Menge an Chrom in mol%-Äquivalenten

In den Cr-dotierten mY-Solen bleibt die Extinktion zeitlich nicht konstant. Bei Gültigkeit des Lambert-Beerschen-Gesetzes müsste von einer Erhöhung der Konzentration der absorbierenden Ionen infolge von verdampfendem Dispersionsmittel ausgegangen werden. Da die Bandenlage nicht auf polynukleare Cr-O-Spezies schließen lässt, ist die Extinktionsänderung möglicherweise auch eine Auswirkung der Änderung des Extinktionskoeffizienten durch Umlagerungen innerhalb von oder zwischen Ionen (Bildung von Al-Cr-O-Mischspezies wie oben beschrieben).

5.1.4 Oberflächenspannung

Die für die Oberflächenspannung erhaltene Kurve in Abbildung 22, Abschnitt 4.1.6 korrespondiert mit den Werten, die von Dunning et al. [Dun52] veröffentlicht wurden. Abbildung 106 zeigt Abbildung 22 mit den Werten von Dunning. Nach [2Bu05] liegt die Löslichkeitsgrenze von 2-Butanol in H₂O bei 12,5 m%. Die von Dunning und die in dieser Arbeit gemessenen Werte nähern sich der Oberflächenspannung von 2-Butanol ($\gamma = 22,5$ mN/m [Jas72]) an.

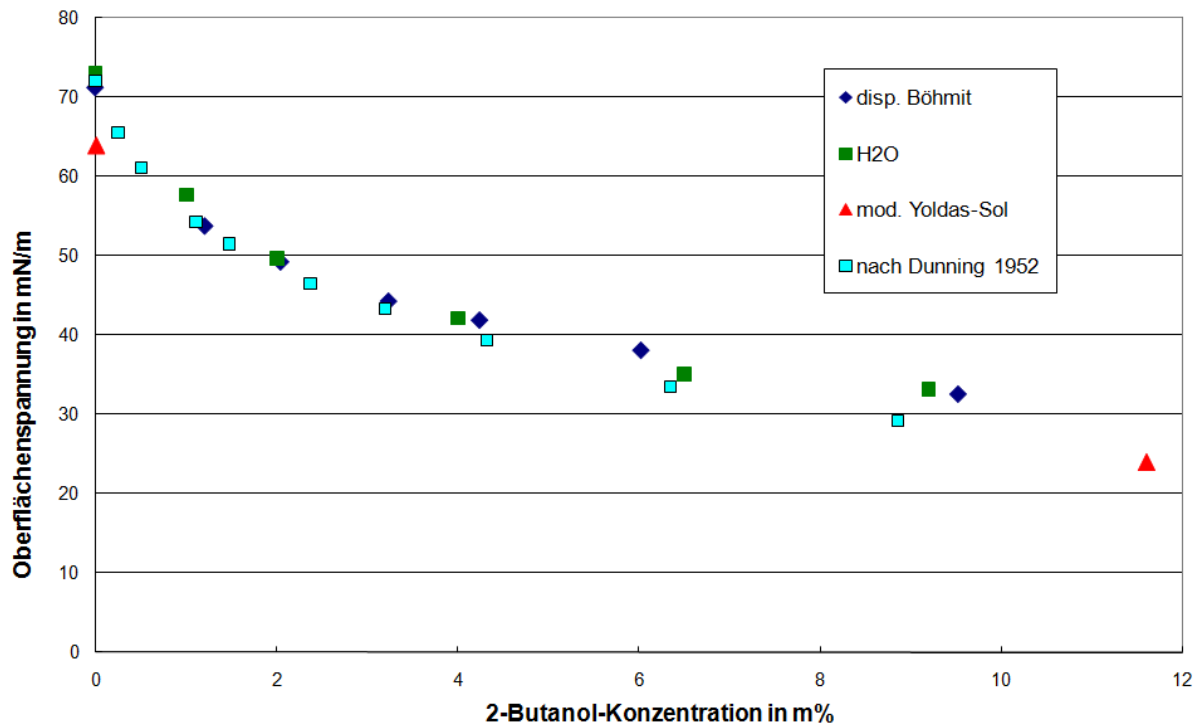


Abbildung 106: Auftragung der gemessenen Oberflächenspannung als Funktion der 2-Butanolkonzentration in m% von dispergiertem Böhmit, H₂O und mY-Sol und den von Dunning et al. [Dun52] veröffentlichten Werten für ein H₂O – 2-Butanol – Gemisch

Die Messungen der Oberflächenspannung der mY-Sole mit unterschiedlichen 2-Butanol Konzentrationen deuten auf die Möglichkeit hin, den Herstellungsprozess der Sole um einen Schritt zu verkürzen. Wird 2-Butanol nicht verdampft, ist es möglich die Oberflächenspannung der Sole bei einem die Substrate benetzenden Wert zu halten.

Seshandri et al. messen für PVA in Wasser eine Oberflächenspannung von 45 mN/m bis 58 mN/m [Ses03]. Das ist ein Bereich, dessen Untergrenze auch für die mY-Sole mit PVA-Zugabe gilt.

Die Zugabe weiterer organischer Additive zeigte keine Absenkung der Oberflächenspannung in Solen mit 2-Butanol. Bei Eindampfung von Solen zur Herstellung höherer Konzentrationen musste 2-Butanol zugegeben werden, da es aufgrund seiner niedrigeren Verdunstungszahl (20 [Mer11]) gegenüber H₂O (80 [Büt06]) schneller verdampft.

Die geringere Oberflächenspannung für mY-Sole gegenüber Wasser und einer Böhmitlösung kann aus der Theorie über Elektrolytlösungen nicht erklärt werden. Nach Weissenborn et al. [Wei96] und Tuckermann [Tuc07] würde durch die hoch hydratisierten Al-Ionen die Oberflächenspannung eher ansteigen. Während NO₃⁻ im Rahmen vieler Veröffentlichungen zur Hofmeister-Serie eine Oberflächenspannungssenkende Wirkung nachgewiesen wurde (beispielhaft in [Zha06]), steigt diese in Verbindung mit Cr-Ionen wieder an [Wei96]. Ansteigend ist auch die OFS bei Zugabe von AlCl₃ zu H₂O.

Eine Erklärung für die geringere OFS ist aus [Tuc07] abzuleiten. Die Verbindung mit organischen Additiven lässt die OFS wieder sinken, da die organischen Restmoleküle sich an der Oberfläche anlagern. So dass auch die geringe Restmenge an 2-Butanol in mY-Solen „ohne“ 2-Butanol noch Auswirkungen hat. Graphisch dargestellt wird dies in Abbildung 107 einer Auftragung der Konzentrationen von Salz und Organik in Wasser als Funktion der Entfernung zur Oberfläche.

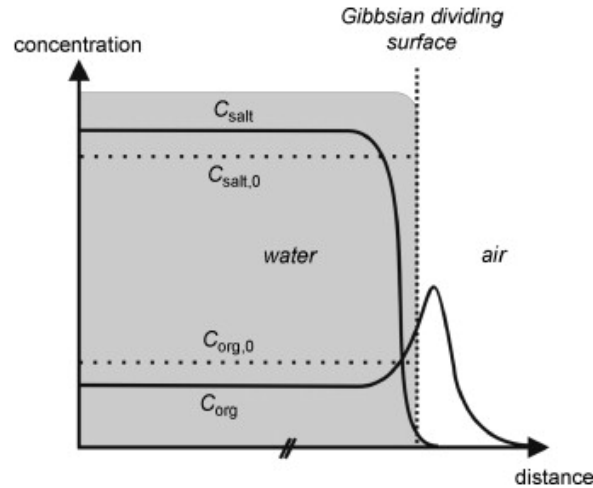


Abbildung 107: Anlagerung der organischen Moleküle an der Oberfläche einer Salzlösung; aus [Tuc07]

Wie schon in Abschnitt 2.3 erwähnt, wird zur mathematischen Erfassung von Benetzungsvorgängen als Grundlage die Youngsche Gleichung (13) verwendet [Kwo99].

$$\gamma_{lv} \cdot \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (13)$$

(γ_{sl} = Grenzflächenspannung fest - flüssig)

Daraus ableitend bildeten sich, hauptsächlich in den Polymerwissenschaften, viele unterschiedliche Theorien heraus, die immer noch ob ihrer Tauglichkeit diskutiert werden [Des08], [Jan89], [Bal98], [Tur02]. Einer der ersten Ansätze stammt von Zisman et al. [Zis64], mit der Definition einer kritischen Oberflächenspannung γ_c , die nötig ist, dass eine Flüssigkeit einen Festkörperoberfläche komplett benetzt. Die Entwicklung dieser Methode erfolgte nur mit unpolaren Flüssigkeiten und Feststoffen, so dass bei der Verwendung von polaren Bestandteilen zu hohe Fehler resultieren.

Fowkes unterschied zwischen polaren (p) und dispersen (d) Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Festkörper [Fow67]. Die Trennung in induzierte und permanente Dipole, die für die Adhäsion der Flüssigkeit auf dem Festkörper verantwortlich sind, führte zu Formel (14):

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sl} + \gamma_{sv} - 2 \left[\left(\gamma_{lv}^p \gamma_{sv}^p \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (14)$$

In Kombination mit (13) ergibt sich:

$$\gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = 2 \left[\left(\gamma_{lv}^p \gamma_{sv}^p \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (15)$$

Mit der Annahme, dass PTFE unpolar ist und eine Oberflächenenergie von $\sigma_s = 20 \text{ mN/m}$ besitzt, kann Formel (15) dazu benutzt werden, die dispersen Anteile der Oberflächenspannung der Sole zu berechnen wenn der Winkel gegen PTFE und die gesamte Oberflächenspannung des Sols bekannt ist:

$$\gamma_{lv}^d = \frac{\gamma_{lv}^2 \times (\cos \theta + 1)^2}{4 \times 20} \quad (16)$$

Da sich damit die polaren Anteile der Oberflächenspannung des Sols über

$$\gamma_{lv}^p = \gamma_{lv} - \gamma_{lv}^d \quad (17)$$

ergeben, kann nun die Polarität der Sole

$$P = \gamma_{lv}^p / \gamma_{lv} \quad (18)$$

berechnet werden.

Die über die Gleichungen (16), (17) und (18) berechneten Werte sind in Tabelle 17 aufgelistet. Erkennbar ist darin der starke Unterschied zwischen Solen mit und ohne 2-Butanol. Während der disperse Anteil nicht stärker variiert, sind die polaren Anteile der Oberflächenspannung durch 2-Butanol stark abgesenkt. In diesem Fall sind dann auch im Gegensatz zu Solen ohne 2-Butanol organische Additive oder andere Feststoffkonzentrationen von keinem bzw. geringem Einfluss.

Tabelle 17: Mit Gleichung (16) und (18) berechnete disperse und polare Anteile der Oberflächenspannung in mN/m und Polarität der untersuchten Sole

	mY-Sol (10m% Al ₂ O ₃)	+PVA	mY-Sol + 2-Butanol (10m% Al ₂ O ₃)	+PVA	mY-Sol + 2-Butanol (16m% Al ₂ O ₃)
Disperser Anteil	27	15	22	22	26
Polarer Anteil	39	30	6	6	3
Polarität	0,59	0,66	0,21	0,21	0,10

Wasser besitzt eine Polarität von $P = 0,72$. Die Sole ohne organische Zusätze, also auf reiner Wasserbasis, liegen daher nahe an diesem Wert. Die Zugabe von 2-Butanol, das nur eine halb so hohe Polarität aufweist (Wasser / 2-Butanol = 100 / 50,6 [Sma96]), senkt diese stark ab.

5.2 Xerogeale

5.2.1 Thermische Zersetzung

Eine Auswertung der Daten der undotierten Sole ohne organische Additive wurde schon in [Dre07b] ausführlich vorgenommen, so dass hier auf eine weitere Diskussion verzichtet wird. Hingegen soll die Rolle organischer Additive und die von Dotierungen besprochen werden.

Bei hohen organischen Anteilen (Binder) überdeckt der exotherme Peak des Ausbrands die sonst beobachtbaren. Die Ähnlichkeit der dTG-Kurven für mY-Xerogeale mit und ohne 2-Butanol bestätigt den nicht vorhandenen Einfluss des 2-Butanols auf das Ausbrandverhalten.

In der Arbeit von Seshadri et al. werden zwei charakteristische Temperaturen für die Zersetzung von PVA genannt [Ses03]. Bei den dort genannten Temperaturen von 240 °C bzw. 300 °C ist jedoch die Mehrheit des im mY-Xerogel enthaltenen PVA schon zersetzt. Die

Anwesenheit des oxidierend wirkenden Nitrats und die feine Verteilung des PVAs auf der Al_2O_3 -Oberfläche sollte für die beobachtete Absenkung der Ausbrandtemperatur eine Rolle spielen.

Es ist eine Auswirkung der Cr^{3+} -Dotierung auf das Ausbrandverhalten von Xerogelen zu beobachten. Tsuchida et al. beschreiben einen zu geringeren Temperaturen verschobenen endothermen DTA-Peak der Entwässerung von Böhmit bei der Dotierung mit Cr^{3+} -Ionen bei $\sim 500^\circ\text{C}$. Der Einbau von Cr^{3+} in den Böhmit bewirkt eine Senkung der Kristallinität, einhergehend mit einer größeren Gitterkonstante. Jedoch finden Tsuchida et al. für Pseudoböhmit eine Verschiebung der Entwässerung zu höheren Temperaturen (bei $\sim 400^\circ\text{C}$) mit steigendem Cr-Gehalt [Tsu83].

Die hier beobachtbare Verschiebung für die H_2O - und NO_2 -Abgabe zu niedriger Temperatur sowie die Verschmelzung der zwei endothermen Peaks bei erhöhter Cr^{3+} -Dotierung lässt sich in diesem Kontext mit dem Einbau des Chroms in die Al-O-Spezies erklären.

Des Weiteren beobachten Tsuchida et al. einen Masseverlust im Temperaturbereich von 900°C bis 1300°C durch die Umwandlung von Cr^{6+} in Cr^{3+} und der Freisetzung von O_2 . Das Cr^{6+} bildete sich durch die Dehydration, wird aber während der $\eta \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Umwandlung wieder komplett reduziert [Tsu83]. Dies konnte in dieser Arbeit nicht beobachtet werden.

Die Dotierung mit Fe^{3+} ergibt mit Böhmit keinen Gittereinbau sondern die spätere Bildung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Tsu83]. Daher ist in den Xerogelen aus mY-Solen mit Fe-Dotierung auch keine Verschiebung der endothermen Peaks zu erkennen.

5.2.2 Phasenumwandlungen

Drei experimentelle Einflüsse sind beim Verständnis der Phasentransformationsfolgen zu berücksichtigen: (i) pH-Einfluss der Sole auf die Al-O-Speziation in den Xerogelen, (ii) Einfluss organischer Zusätze und (iii) Dotierung mit Fe^{3+} - und Cr^{3+} -Ionen.

Der pH-Wert der Ausgangssole bestimmt die Mikrostruktur und die sich ausbildenden Aluminiumhydroxide [Dre07b], [Du09]. In [Dre07b] wurde festgestellt, dass für Sole mit $\text{pH} > 4,2$ die Phasenumwandlung ausgehend von Böhmit, über γ -, δ -, θ -, bis zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ läuft. Bei Solen mit niedrigerem pH-Wert bildet sich beim Eindampfen eine röntgenamorphe Phase. Tritt in den Xerogelen ein DTA-Peak zwischen 800°C und 900°C auf, so verläuft auch die folgende Korundumwandlung schneller. Dieser $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Peak verschiebt sich mit abnehmendem NO_3^-/Al -Verhältnis zu niedrigeren Temperaturen. Der Ursprung dieses Peaks liegt in der Bildung von Al_{13} , das zu gelatinösem Böhmit führt, aus dem sich $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ bildet.

Dwivedi et al. [Dwi85] untersuchten die Phasenumwandlungen eines Yoldas-Sols und erhielten bei einer Temperatur von 300°C den Beginn der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Umwandlung, mehrheitlich $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ zwischen 700°C und 800°C und die Korundumwandlung zwischen 1000°C und 1200°C .

Per XRD wurde in der Arbeit von Du et al. [Du09] nach Aufheizen auf 500°C bei Xerogelen, hergestellt bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 5$, noch amorphe Phase nachgewiesen. Nur ein kleiner Teil ging in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ über. Bereits ab 950°C bildete sich hier Korund, einer geringen Korngröße entsprechend.

Nach Mehre et al. [Meh05] bewirkt die schrittweise Zugabe von Ammoniak zu gesättigter Aluminiumnitratlösung andere Koordinationen der Al-Ionen als bei Zugabe des Ammoniaks in einem Schritt. Das Ergebnis ist das teilweise Auftreten von Gibbsit in den Solen mit sukzessiver Ammoniakzugabe nach einer Wärmebehandlung bei 700°C .

Alle in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Sole wiesen einen pH-Wert um $\text{pH} = 3,5$ auf und die Zuordnung des Peaks um 800°C fußte bisher nur auf DTA-Untersuchungen. Röntgenographisch war nach Wärmebehandlung bei 838°C nach 0,5 h wie auch nach 5 h

keine eindeutige Phase zu erkennen (Rückgang von η - Al_2O_3 , dafür θ -, δ -, oder γ - Al_2O_3 , jedoch keinen Korundpeak). Dies erklärt auch den breiten Peak in der DTA.

In den Schichten aus mY-Sol auf Inconel-718-Substraten wurde nach Auslagerung bei 800°C im TEM hauptsächlich δ - Al_2O_3 gefunden. Da in den Schichten auf den Metallen aber andere Spannungszustände [Wan06] anliegen und Substratelemente in die Schicht diffundieren, ist dieser Befund nicht direkt mit dem für die Xerogele vergleichbar.

Werden alle per IR-Spektroskopie an Pulvern gemessenen Spektren verglichen, so zeigen sich immer Peaks bei $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ und bei 1640 cm^{-1} für die Deformationsschwingung von adsorbiertem H_2O .

In der in Abbildung 108 grafisch aufgetragenen Peakverteilung über dem gemessenen Wellenzahlbereich ist wie schon in den DTA-Messungen kein Unterschied zwischen mY-Solen mit und ohne 2-Butanol feststellbar. Die bei 350 °C wärmebehandelten mY-Xerogele sind in ihrer Al-O-Speziation aber klar anders als der kommerzielle Böhmit. Auf eine Darstellung des dispergierten Dispersals wurde in Abbildung 108 verzichtet, da die Messergebnisse sich von der undispergierten Variante nicht unterschieden. Der Vergleich mit γ - Al_2O_3 zeigt, dass sich Dispersal bei 500 °C noch nicht in diese Übergangstonerde umgewandelt hat. Im Gegensatz dazu ist die Al-O-Speziation der mY-Xerogele bei diesen Temperaturen schon nah an denen der kommerziellen Al_2O_3 -Pulver. Zwischen den bei 500 °C und 838 °C getemperten mY-Xerogelen ist kein Unterschied messbar. Der schon per DTA und XRD festgestellte kontinuierliche Übergang zwischen γ -, δ - und θ - Al_2O_3 verhindert eine klare Abgrenzung. Die nach den DTA- und XRD-Untersuchungen zu erwartende Transformation über 800 °C zu η - Al_2O_3 ist nicht sichtbar, da auch hier noch sechs- und vierfach koordiniertes Al^{3+} vorliegt. Die Bildung von Korund unterhalb von 838°C kann auch durch die IR-Spektroskopie-Messungen ausgeschlossen werden.

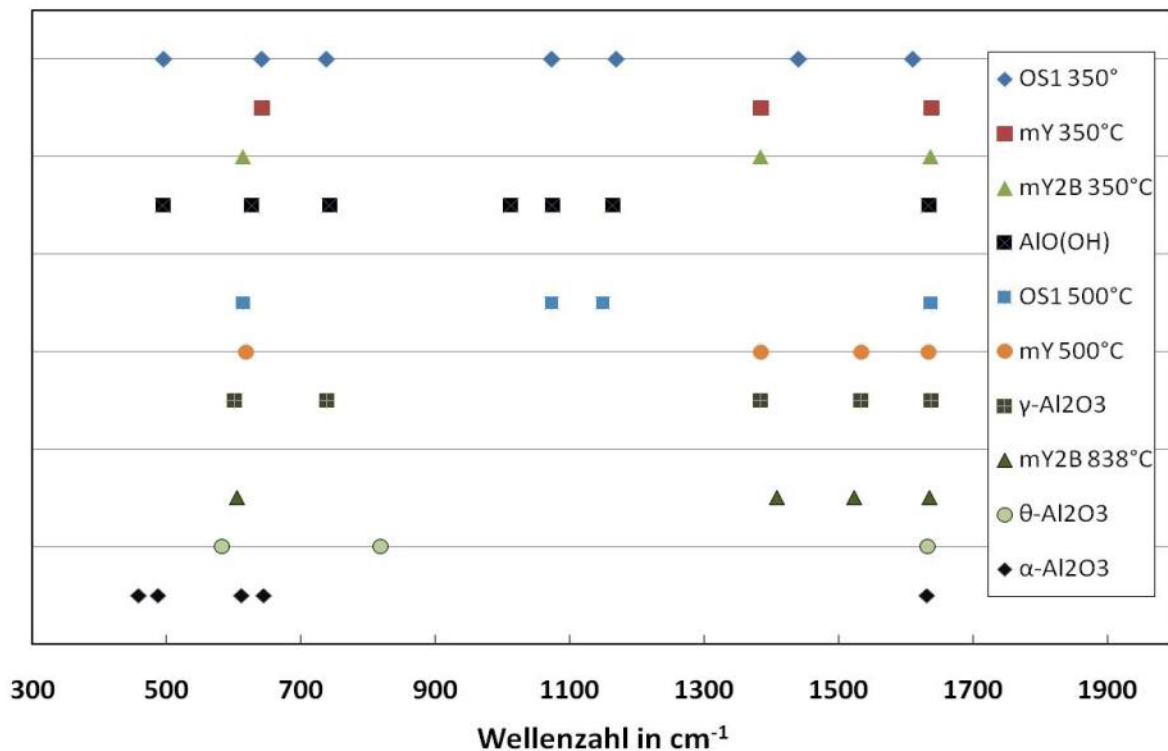


Abbildung 108: Auftragung der für verschiedene Al_2O_3 -Pulver erhaltenen Wellenzahl der charakteristischen IR-Peaks

Bezüglich des Einflusses von organischen Zusätzen auf die Peaktemperatur der Korundbildung fällt besonders der des PVA auf. Eine Besonderheit dieser Xerogele ist der schmalere Peak um 800 °C und die abgesenkte Korundbildungstemperatur. Holková et al. [Hol03] schreiben 3 m% PVA in Fe-haltigem Böhmit einen verlangsamen Effekt in der Korundbildung zu, da dort durch die zurückbleibenden Poren weniger Nukleationsplätze entstehen an denen θ -Al₂O₃ zu α -Al₂O₃ umgewandelt werden kann. Offenbar spielt der bei den mY-Xerogelen gegenüber dem Böhmit andere Phasentransformationsweg eine Rolle, so dass eventuell entstehende Poren den Prozess nicht dominieren. Wenn der 800 °C-Peak im Falle der mY-Xerogele unter Zugabe von PVA auf der Bildung von θ -Al₂O₃ beruht, könnte diese nun stärker vertretene Übergangsphase die Bildung des hdp-Gitters des Korunds begünstigen.

In dieser Arbeit konnten keine Auswirkungen im Falle der Zugabe von Tween80 oder PVP festgestellt werden. Sharma et al. schreiben Tween80 im Sol durch die kontrollierende Wirkung auf die Teilchengrößenverteilung eine geringere Korundumwandlungstemperatur zu, im Rahmen dieser Arbeit, konnte dies jedoch nicht bestätigt werden [Sha02].

Gleichzeitig müsste die Zugabe von PVP durch den höheren Teilchendurchmesser zu einer Erhöhung der Transformationstemperatur führen. Da das PVP nur für eine leichte Gelierung bzw. Agglomeration und keine Primärpartikelvergrößerung sorgt, ist auch dort kein Einfluss auf die Korundbildungstemperatur nachweisbar.

Bei den Einflüssen von Dotierungen ist aus der Literatur das Herabsenken der Korundbildungstemperatur durch Fe₂O₃ unter Nutzbarmachung des Seedingeffekts bekannt (beispielhaft: [Hol03]). In dieser Arbeit wurde dieser Effekt, der auf der Ähnlichkeit der Kristallstrukturen von Korund und α -Fe₂O₃ beruht, mit 1 mol% und 2 mol% dotierten Solen ebenfalls sichtbar.

Im Gegensatz zu Fe³⁺ erhöht Cr³⁺ in mY-Solen die Korundbildungstemperatur. Nofz et al. [Nof01] fanden in herkömmlichem Yoldas-Solen (Hydrolyse von ASB in 0,26 mol% Cr-Nitrat-Lösung mit Nitrat/Al=0,3) eine erhöhte Korundbildungstemperatur. Pflitsch et al. [Pfl08] ermittelten in ihren Cr-dotierten Solen die α -Umwandlung bei 1000 °C – 1100 °C.

Dies ist jedoch nicht für alle Verbindungen im System Al/O/OH der Fall. Die unterschiedlichen Auswirkungen von Cr-Dotierungen erklären Tsuchida et al. [Tsu83] mit der Abhängigkeit des Effekts von Cr³⁺ von der Art des vorhandenen Aluminiumhydroxids. Durch Dehydration kann sich Cr⁶⁺ bilden, das während $\eta \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ Umwandlung wieder komplett reduziert wird.

θ -Al₂O₃ wird von Cr-Ionen stabilisiert, aber nur wenn genügend Sauerstoff zur Verfügung steht. Das stabilisierende Cr⁶⁺ substituiert den tetraedrischen Kationenplatz des Al³⁺ und erschwert so, durch die kovalente Bindung zu O²⁻, die Überführung des Sauerstoffions vom kubischen in die hexagonal dichtest gepackte Anordnung.

5.2.3 Eisen und Eisenoxide in dotierten Proben

Die per Mößbauer-Spektroskopie erhaltenen Informationen zur Eisenkoordination in mY-Xerogelen können Aufschlüsse über das Verhalten von eventuell in die Schicht eindiffundierenden Ionen geben.

Bei den bei 500 °C ausgelagerten mY-Xerogelen wurden nur isolierte Fe³⁺-Ionen gefunden, weil röntgenographisch amorphes Al₂O₃ die Kristallisation von Fe₂O₃ verhindert [Liu05]. Das Fe³⁺ ist Bestandteil von Mischoxiden (Al_xFe_{1-x})₂O₃ und kann dabei verschiedene Plätze einnehmen, so dass unterschiedliche Spezies mit verschiedenen Koordinationen möglich sind. De Resende et al. untersuchten die Löslichkeit von 5 mol% bis 15 mol% Fe in Al₂O₃. Die metastabilen Oxide bilden Spinellphasen vom Typ MgAl₂O₄ [deR08].

Da Fe^{3+} und Al^{3+} auf den Tetraederplätze als $\text{Fe}[\text{Fe}_{5/3}(\text{O})_{1/3}]\text{O}_4$ und $\text{Al}[\text{Al}_{5/3}(\text{O})_{1/3}]\text{O}_4$ existieren, kann der Austausch der Kationen auf den sechsfach koordinierten Zwischenräumen (in den Klammern) erfolgen [Mol01].

Die Strukturen der nach Wärmebehandlung bei 500 °C und 800 °C vorliegenden Aluminiumoxide gehen ineinander über, so dass auch keine Veränderung in der Fe-Koordination durch eine erzwungene Umordnung zu erwarten war.

Bei genügender Temperung der metastabilen $\gamma\text{-(Al}_{1-x}\text{Fe)}_2\text{O}_3$ -Form kann der α -Festkörper ohne Phasentrennung entstehen [deR08]. Temperaturen über 1100 °C bedeuten die Transformation der Übergangstonerden in den Korund und damit eine Änderung der Gitterstruktur. Das in der bei 1200 °C getemperten Probe gemessene Fe^{3+} ist, wenn im Korundgitter eingebaut, sechsfach koordiniert. Die im Spektrenfit berücksichtigten niedrigeren Koordinationszahlen belegen die Bildung von Fe_xO_y Clustern unter geringer Fe^{2+} -Beteiligung.

Die Bildung von Hämatit erfolgt zwar bei Konzentrationen unterhalb von 10 mol% Fe^{3+} in Al_2O_3 , aber weit über den in den mY-Xerogelen zugegeben Mengen an Fe^{3+} , so dass von einem Einbau ins Kristallgitter oder Fe^0 -Nanoclustern ausgegangen werden kann [deR08].

Da keinerlei Sextette gefunden wurden gibt es keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Fe^0 bzw. dieses liegt als Nanocluster < 20 nm vor. Normalerweise tritt Fe^0 nur unter reduzierenden Bedingungen auf [Hua03, San98, Mol01].

Die Bildung von $\alpha\text{-Fe}$ ist nach de Resende et al. als Minicluster möglich, die kleiner als 1 nm sind, die sich innerhalb der $\alpha\text{-(Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ Körner gebildet haben. Dieser Effekt trat nur dort vermehrt auf, wo aufgrund geringer Fe-Konzentrationen hohe Verzerrung auftrat. De Resende et al. vermuten, dass die während der γ - zu α -Umwandlung entstehende Gitterspannung die Reduktion induziert, weil die Bildung von Fe^0 in $\alpha\text{-(Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ nicht auftrat [deR08].

Ein Sextett findet sich bei [Liu05] nach 1200°C bei IS = 0,35 mm/s. Die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Teilchen sind größer als 20 nm und damit nicht mehr paramagnetisch.

Die Bildung von FeAl_2O_4 wie von [Dur07] nach einer Thermitreaktion gefunden, mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0,977$ mm/s bzw. $\delta = 1,09$ mm/s und einem Quadrupolsplit bei 1,797 mm/s bzw. 1,95 mm/s kann ausgeschlossen werden.

5.3 Substrate und Schichten

5.3.1 Oberflächenspannung von Substraten mit und ohne Schicht

Während die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten (γ_{lg}) direkt gemessen werden kann (Tensiometer mit Wilhelmy Platte oder duNoy-Ring), muss die Oberflächenenergie eines Feststoffs (γ_{sv}) indirekt bestimmt werden. Dies kann z.B. über Kontaktwinkelmessungen und deren Interpretation erfolgen.

Eine Möglichkeit eine gute Benetzung zu erzielen, ist die Oberflächenenergie der Substrate zu erhöhen. Dies kann durch das Verdampfen von auf den Substraten physi- und chemisorbiertem Wasser erfolgen, indem diese auf bis zu 250 °C erhitzt werden [Oli99, Jol00, Sun02]. Die Kontaktwinkel sind auf diesen Substraten jedoch nicht messbar, da die Substrate wenn zu warm, für ein zu schnelles Verdampfen der Testflüssigkeiten sorgen oder aber nach Abkühlung zu schnell wieder mit Wasser bedeckt sind.

Zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile kann die graphische Auftragung in der Form $y = mx + b$ nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) verwendet werden indem Gleichung (15) nach

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_{lv}}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}} = \sqrt{\gamma_{sv}^p} \sqrt{\frac{\gamma_{lv}^p}{\gamma_{lv}^d}} + \sqrt{\gamma_{sv}^d} \quad (19)$$

transformiert wird [Owe69, Rab71].

Die quadrierte Steigung der Trendlinie der aufgetragenen Datenpunkte ergibt dann σ_{lv}^p und der quadrierte Ordinatenabschnitt σ_{lv}^d .

Der Ansatz, die Anteile der Oberflächenspannung mit nur einer Flüssigkeit (z.B. Wasser) zu berechnen, stammt von Neumann et al. [Neu74] (siehe Formel (20)).

$$1 + \cos \theta = 2 \left(\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}} \right) e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad (20)$$

$$\beta \approx 0.0001247$$

In dieser Arbeit wurden die tabellierten Werte von Deshmuk verwendet, der für Neumanns Formel für die Kontaktwinkel von Wasser die sich ergebenden polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung veröffentlicht hat [Des08].

Allen Methoden gemeinsam ist, dass um verlässliche Ergebnisse zu erhalten, die gemessenen Oberflächen homogen sein müssen und inert gegenüber den verwendeten Testflüssigkeiten. Bei manchen Polymeren tritt beispielsweise ein Anschwellen in Verbindung mit Wasser auf, so dass diese Paarung nicht verwendet werden darf.

Die gesammelten Ergebnisse, die mit den Methoden nach Zisman und Fowkes, den Berechnungen von Deshmuk mit der Neumann-Gleichung und über die Auswertung des OWRK-Plots erhalten wurden, sind in Tabelle 18 zu finden.

Wird für die Kontaktwinkelmessung eine Messunsicherheit von 3° angenommen, so ergibt sich ein maximaler Fehler für die OFS von ±3 mN/m.

Tabelle 18: Aus den Methoden von Zisman, nach Neumann mit H₂O, dem OWRK-Plot für fünf Flüssigkeiten und nach Fowkes unter Verwendung von DIM und H₂O resultierende OFS in mN/m

Substrat, Wärmebehandlung	Zisman	Neumann	Fowkes	OWRK
PTFE	21	20	24	23
Inconel-617	34	32	39	38
Inconel-718	30	32	37	37
Inconel-718, 350°C	30	40	42	39
1.4922	28	32	39	39
1.4922 1 Schicht, 350°C	25	42	44	40
1.4922 2 Schichten, 350°C	32	36	39	37
1.4922 3 Schichten, 350°C	33	39	45	41
1.4922 4 Schichten, 350°C	35	40	46	42
1.4922 4 Schichten, 500°C	34	27	32	34
1.4922, 350°C	33	35	41	40
1.4301	36	31	37	38
1.4301 d15%, 500°C	36	59	65	58
1.4301, 350°C	35	35	39	39

Tabelle 19 zeigt die per OWRK und Fowkes Ansatz ermittelten polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung.

Tabelle 19: Nach Fowkes und OWRK berechnete disperse and polare Anteile in mN/m

Substrate	Fowkes		OWRK	
	dipers	polar	dipers	polar
PTFE	24	~0	22	~0
Inconel-617	36	3	34	4
Inconel-718	34	3	33	4
Inconel-718, 350°C	33	9	32	7
1.4922	35	4	33	6
1.4922 1 Schicht, 350°C	34	10	31	9
1.4922 2 Schichten, 350°C	33	6	32	5
1.4922 3 Schichten, 350°C	39	6	34	6
1.4922 4 Schichten, 350°C	39	7	34	8
1.4922 4 Schichten, 500°C	36	4	33	6
1.4922, 350°C	31	2	33	1
1.4301	34	3	35	2
1.4301 d15%, 500°C	42	22	37	21
1.4301, 350°C	34	6	35	4

Zur Interpretation der erhaltenen Werte müssen einige Anmerkungen zur Verlässlichkeit bedacht werden. Die Hauptquelle für Fehler wohnt dem experimentellen Aufbau inne. Die Dosierung des Tropfenvolumens, das genaue Erkennen der Grundlinie, und das Anfitten des Tropfens per Software, sorgen zusammen mit dem Einfluss von Temperatur, Luftdruck und relativer Luftfeuchtigkeit für die höchsten Abweichungen der Kontaktwinkel.

Die Auswirkung der umgebenden Atmosphäre und daraus resultierend unterschiedliche Adsorbenten waren der Grund für einen zwischen 0° und 80° variierenden Kontaktwinkel von Wasser auf Quarz in verschiedenen Publikationen zusammengefasst von Helmy et al. [Hel07].

Der Effekt unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeiten wurde von Gledhill et al. untersucht. Sie berichten von einer Erhöhung des Kontaktwinkels von Wasser auf poliertem Stahl um 9° wenn die relative Luftfeuchtigkeit von 9% auf 81% anstieg [Gle77].

In den genutzten Laboren variierte die Luftfeuchtigkeit zwischen 60% und 80%. Damit kann von einem Einfluss im Bereich von 3° auf den Kontaktwinkel ausgegangen werden.

Ein weiterer möglicher Fehler kann sich aus den widersprüchlichen Angaben in der Literatur für Werte der Testflüssigkeiten ergeben. Während in dieser Arbeit für DIM und BrNaph nur disperse Wechselwirkungen für die Oberflächenspannung angenommen wurden, berichten andere Veröffentlichungen von einem geringen polaren Anteil. Daraus würden sich, je nachdem welche Datenquelle genutzt wird, andere Werte für die Polarität der Feststoffe ergeben [Rud09]. Wenn polare Anteile in der Oberflächenspannung von DIM and BrNaph angenommen werden, erhöht dies den berechneten dispersen Anteil der gemessenen Substrate, gleichbedeutend mit geringeren Polaritäten [Gle77].

Wenn die Werte aus Tabelle 19 miteinander verglichen werden, so ergeben sich umso höhere Abweichungen je höher die Werte für die Oberflächenspannung sind. Im Falle der Methode nach Zisman wurde bereits bemerkt, dass diese nur zur Abschätzung der dispersen Wechselwirkungen dient [Com04]. Die über die Methode Neumann und OWRK ermittelten Werte versprechen sinnvollere Ergebnisse.

Da der Neumann-Ansatz nur auf einer Flüssigkeit beruht, der von Fowkes auf zwei (wobei ein Ergebnis das zweite direkt beeinflusst) sollten diese beiden anfälliger für Fehler sein, als diejenigen, die mit fünf Testflüssigkeiten arbeiten. Balkenende et al. [Bal98] berichten, dass bei Verwendung von Gleichung (20) eine Abhängigkeit von den OFSen der Messflüssigkeiten besteht. Dabei führen niederenergetische Flüssigkeiten zu höheren Werten,

als wenn Flüssigkeiten mit höheren OFSen zur Messung benutzt werden. Daraus folgend kann eine Unterschätzung der OFS durch die Neumann-Methode angenommen werden. Trotz all dieser Unsicherheiten sind die gewonnen Ergebnisse charakteristisch genug, um die erhaltenen Werte mit den physikalischen und chemischen Unterschieden der Proben sinnvoll zu verbinden.

Die für PTFE erhaltenen Werte liegen mit ca. 20 mN/m in dem Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte. Damit ist es für die weitere Auswertung legitim von $\gamma_{lv} = 20 \text{ mN/m}$ ohne polare Anteile auszugehen, da der experimentelle Aufbau keine höhere Genauigkeit zulässt.

Wie schon aus den erhaltenen Kontaktwinkeln aus Tabelle A3 ersichtlich, weisen die polierten Substrate dasselbe Verhalten auf, wenn sie alle bei Raumtemperatur und –atmosphäre gelagert wurden. Die für diese Substrate ermittelten Werte liegen zwischen 37 mN/m und 39 mN/m (Tabelle 18, Fowkes und OWRK) mit vergleichsweise geringen polaren Anteilen (Tabelle 19). Damit sind die hier ermittelten Werte konform mit denen von Mantel et al., deren Messungen auf unbehandeltem rostfreiem Stahl eine disperse Komponente von $< 40 \text{ mN/m}$ und keine polaren Anteile ergaben [Man95]. Die Berechnung der Polarität $P = \gamma_{lv}^p / \gamma_{lv}$ ergibt mit $P = 0.06 \dots 0.15$ für die Metalle einen Wert weit entfernt von dem für Wasser mit $P \sim 0.7$.

Werden die Metalle bei 350°C oxidiert, so führt dies zu leicht erhöhten Oberflächenenergien und einer höheren Polarität, da die in die Oberfläche eingebauten Sauerstoffionen den polaren Anteil der Substrate erhöhen. Alle berechneten Polaritäten sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Aus den mittels Fowkes- und OWRK-Methode erhaltenen OFSen ermittelte Polaritäten

Substrat	Polarität	
	Fowkes	OWRK
PTFE	0,02	0,02
Inconel-617	0,07	0,10
Inconel-718	0,09	0,11
Inconel-718, 350°C	0,22	0,19
1.4922	0,10	0,15
1.4922 1 Schicht, 350°C	0,23	0,23
1.4922 2 Schichten, 350°C	0,15	0,13
1.4922 3 Schichten, 350°C	0,14	0,15
1.4922 4 Schichten, 350°C	0,15	0,18
1.4922 4 Schichten, 500°C	0,17	0,16
1.4922, 350°C	0,05	0,03
1.4301	0,07	0,06
1.4301 d15%, 500°C	0,35	0,36
1.4301, 350°C	0,13	0,11

Extrandt et al. ermittelten die mindestens benötigte Dicke einer Beschichtung um den Einfluß des Substrats auf die Kontaktwinkel zu eliminieren [Ext93]. Für mit Ozon behandelte Si-Wafer muss die Beschichtung mit Kautschuk dafür mindestens 30 nm dick sein, während die Beschichtung mit Polystyren oder Polymethylmethacrylat nur 2 nm Dicke aufweisen muss. Die in dieser Arbeit applizierten Beschichtungen ergaben nach UV-vis-Messungen Schichtdicken zwischen $h \sim 540 \text{ nm}$ und $h \sim 720 \text{ nm}$, wenn mY-Sole (mit 10 m% Al_2O_3) vierfach aufgebracht wurden. Die Dicke von einer d15%-Schicht liegt bei $h \sim 460 \text{ nm}$. Daraus folgend kann ein Einfluss des Substrats auf die Oberflächenenergiemessung der beschichteten Proben ausgeschlossen werden.

Ansonsten zeigten die beschichteten Substrate eine hohe Streuung in den gemessenen Kontaktwinkeln, abhängig von der vergangenen Zeit zwischen Beschichtung, Wärmebehandlung und Kontaktwinkelmessung. Dies steht im Gegensatz zu den unbeschichteten Metallen. Die Adsorption von Molekülen aus der Luft erfolgt langsamer bei beschichteten Substraten als bei den blanken Metallen. Deswegen verändert sich die Oberflächenenergie der Beschichtungen spürbar, wenn sie für längere Zeit in Raumluft gelagert werden.

Besonders die Rolle des OH-Gehaltes der Beschichtungen und der Adsorption weiterer Moleküle aus der anliegenden Atmosphäre ist diskutabel. Dazu wird auf die folgenden Punkte der Benetzung von Beschichtungen aus mY-Solen eingegangen: (i) Gute Benetzbarkeit von frisch präparierten Beschichtungen, (ii) schlechtere Benetzung nach der Lagerung bei Raumtemperatur, (iii) verbesserte Benetzbarkeit nachdem die Beschichtungen mit Wasser gespült und bei Raumtemperatur getrocknet wurden. Zum Vergleich wird die Benetzbarkeit einer Beschichtung aus einer ethanolischen Böhmitdispersion (d15%) mitdiskutiert.

Frisch präparierte und bei 350 °C wärmebehandelte Beschichtungen aus mY-Solen zeigen direkt nach dem Abkühlen ein gutes Benetzungsverhalten. Wird Wasser als Testflüssigkeit für die Kontaktwinkelmessung verwendet, so zeigt sich eine Reaktion mit der Schicht. Dies steht einer der Voraussetzungen für die Kontaktwinkelmessung entgegen. Anschließend zeigt der Fleck an dem sich der Wassertropfen befand, ein anderes Benetzungsverhalten, als der Rest der Beschichtung. Daraus folgt, dass in diesem instabilen Zustand keine verlässlichen Daten gewonnen werden können. Ein möglicher Grund wäre die Bildung von Wasser defizitärem AlOOH durch die Temperung bei 350 °C. Rinaldi et al. [Rin05] zeigten, dass Al_2O_3 -Xerogele wenn sie bei 200 °C oder 300 °C getempert wurden, eine hohe Hydratisierung aufwiesen. Daraus folgend wäre die Benetzung dieser Al_2O_3 -Beschichtungen durch ihre Hydrophillie erzwungen. Wenn diese Schichten Raumluft ausgesetzt sind, adsorbieren die aktiven Oberflächen Wasser und weitere Atmosphärenteilchen und senken damit die Oberflächenenergie wieder ab, resultierend in einer schlechteren Benetzung durch wasserbasierte Sole.

Werden die Beschichtungen mit größeren Mengen an Wasser in Verbindung gebracht, z.B. über das Abspülen und spätere Trocknen bei Raumtemperatur, so entsteht eine Oberfläche mit entscheidend erhöhtem OH-Gehalt und damit einer höheren Oberflächenenergie und Polarität. Die Absättigung führt allerdings wieder zu einem hydrophoben Zustand.

Durch die Wärmebehandlung bei 500 °C werden die Böhmit ähnelnden und andere OH-Gruppen enthaltenden Al-O-Verbindungen zersetzt [Rin05], [Dre07]. Sichtbar wird dies auch in den Ergebnissen der hier durchgeführten IR-Spektroskopie. Die resultierenden Übergangstonerden zeigen eine geringere Hydrophillität [Rin05]. Das kann die schlechtere Benetzbarkeit der bei 500 °C getemperten Beschichtungen aus mY-Solen gegenüber denen erklären, die nur auf 350 °C erwärmt wurden. Zusätzlich findet das letzte Ausbrandmaximum, zusammenhängend mit einer kristallographischen Transformation, um 500 °C statt. Daraus folgend können bis dahin immer noch auf der Oberfläche vorhandene organische Rückstände die Messung beeinflussen. Schichten aus mY-Solen zeigen nach Wärmebehandlung bei 500 °C die höchste Hydrophobizität aller Probekörper, ohne Unterschied ob vor oder nach dem Spülen der Oberfläche mit Wasser gemessen wurde.

Die Oberflächenenergie aller beschichteten Proben ist immer niedriger als der Wert der in der Literatur für Al_2O_3 angegeben wird [Sun02, Tis09]. Das zeigt den hohen Einfluss den Typ und Anzahl der adsorbierten Moleküle auf das Messergebnis haben.

5.3.2 Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften Masse, Dicke, Dichte und Homogenität

Nach dem Vergleich der aufgetragenen Massen zeigt sich ein größerer Unterschied in den Produktionstagen als für unterschiedliche Substrate. Wie schon in Kapitel 3.4.3 erwähnt, ist

im Verlauf des Spin-coating-Prozesses die Verdampfung des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung [Mey78].

Zusätzlich, wenn an einem Beschichtungstag die Luftfeuchtigkeit zu einer entsprechend anderen Belegung der Metalloberfläche führt, ist die Spreitneigung der Sole auf den Substraten verändert.

Durch die schnellere Verdampfung des 2-Butanols gegenüber Wasser, bestünde die Möglichkeit der schnelleren Trocknung der Sole auf den rotierenden Substraten und damit von dickeren Schichten durch Hautbildung [Bir97]. Auch in den Ellipsometrie-Messungen wurde eine gleichmäßigere Beschichtung mit mY-Solen mit 2-Butanol gegenüber den ohne 2-Butanol festgestellt. Jedoch ist der Anteil an 2-Butanol im Vergleich zu Wasser gering und die Spin-Geschwindigkeit so hoch, dass zwar die Oberflächenspannung sinkt und damit die Beschichtung ermöglicht aber die Verdampfung nur sehr geringen Einfluss hat. Die Viskosität kann durch die schnellere Verdampfung steigen, aber in diesem Bereich sollte dies nicht entscheidend sein.

Ein anderer Fall ergibt sich bei der Beschichtung von ausgeheizten Substraten. Beim Auftropfen von mY-Solen ohne 2-Butanol auf $\sim 80^\circ\text{C}$ warme Substrate kann von einem Einfluss des hier herrschenden höheren Dampfdrucks ausgegangen werden [Vor95]. Auf diese Weise wird die Herstellung von Schichten aus mY-Solen ohne 2-Butanol möglich.

Einen weiteren Einfluss des Substrats zeigt sich im Vergleich der beschichteten Si-Wafer für die Ellipsometrie. Insgesamt wurden niedrigere Schichtdicken gemessen, als bei Beschichtungen auf Metallen, allerdings war es hier möglich auch mit einem Sol ohne 2-Butanol eine Beschichtung zu realisieren.

Der Marangonieffekt bewirkt bei ungünstiger Konzentration der oberflächenaktiven Stoffe (Tween80, TritonX-100) die Inselbildung auf den beschichteten Substraten.

Abbildung 109 zeigt den gemessenen Massezuwachs als Funktion der Oberflächenspannung der Sole. Dabei zeigt sich, dass, auch wenn der der Wägung innewohnende Fehler berücksichtigt wird, die abgeschiedene Masse eher durch die organischen Viskositätssteigernden Additive beeinflusst wird, als durch die Oberflächenspannung. Zusätzlich ist aber die Oberflächenspannung eine entscheidende Größe um überhaupt eine deckende Schicht ohne zu hohe Eigenspannungen aufzubringen.

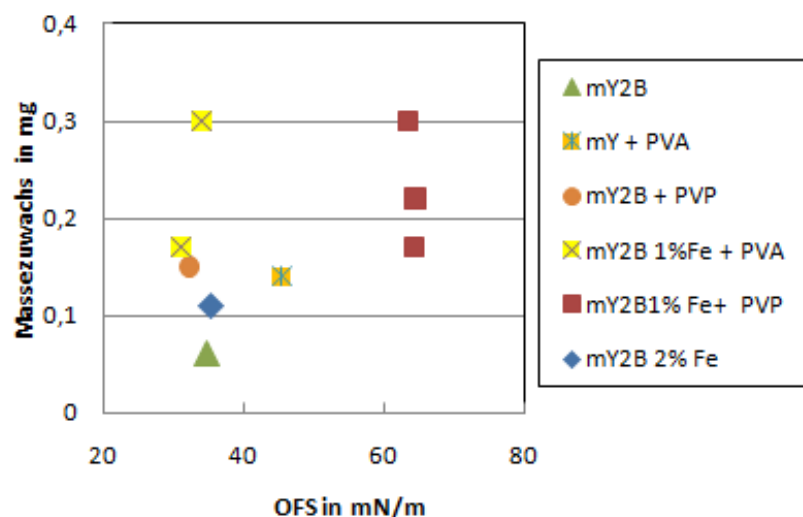


Abbildung 109: Massezuwachs in g bei einmaliger Beschichtung von 1.4301-Substraten in Abhängigkeit von der OFS der Sole in mN/m

Der Vergleich der per Uv-vis-Spektrometrie erhaltenen Werte mit denen der Wägung zeigte große Abweichungen in der Abschätzung der Dicke. Damit muss die abgeschiedene Masse

entweder zu unterschiedlichen Dichten in den Schichten führen oder eine unsymmetrische Form für die Überschätzung der Schichtdicken durch Wägung sorgen. Bei der Methode des Spin-Coatens wird die aufgetropfte Flüssigkeit mittels Zentrifugalkraft verteilt. Dabei entsteht eine Welle von der Mitte der Probe Richtung Rand des Substrats [Ere00]. Das Zusammenspiel von Viskosität und Oberflächenspannung bei den hier verwendeten Solen verhindert die Ausbildung einer planen Fläche über die gesamte Probe bevor die Trocknung die gebildete Geometrie „einfriert“. Ein analoges Verhalten zeigten Das et al. [Das02] für aufgeschleuderte SiO₂-Schichten.

Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigen bei vielen Proben gesplitterte Randbereiche, ein Hinweis auf zu hohe Dicken und daraus folgende Trocknungsrisse. Abgesehen von den Randbereichen, zeigte die UV-vis-Spektroskopie eine gute Vergleichbarkeit der Schichtdicken innerhalb der einzelnen Serien. Damit ist die Voraussetzung für systematische Untersuchungen von Schichteigenschaften gegeben.

Die Untersuchungen mittels Röntgenrefraktionstopographie sind als reine Voruntersuchungen zu betrachten. Durch die erkennbaren Unterschiede ist eine zukünftige genauere Messung der inneren Oberfläche von Schichten nach längerer Auslagerung möglich. Zu beachten sind dabei jedoch folgende Punkte: (i) die Unterlage bestimmt auch die Erscheinung der Schicht. Je nach Walzstruktur der Folie ergeben sich andere Werte. (ii) die Temperung der Schichten auf den Al-Folien wird von der thermischen Belastbarkeit des Substrats begrenzt. Daraus folgt, dass zukünftige Versuche unter Verwendung einer gut durchstrahlbaren Metall-Folie (z.B. Fe) nötig sind, um nicht nur näher an der realen Anwendung zu sein, sondern auch höher tempern zu können.

Dichtheit

Der Test auf Dichtheit mittels EIS ist dadurch gegeben, dass schon Nanoporen oder Risse die Permeation von Wasser oder Sauerstoff bzw. Ionen zum Substrat hin ermöglichen. Diese Stoffe führen dann zur elektrochemischen Auflösung des Substrats und damit einem messbaren Signal [Khu09].

Die im Bode und Nyquist-Plot dargestellten Werte bei hohen Frequenzen ($>10^3$ Hz) sind die Impedanz von Referenzelektrode und Elektrolyt. Bei niedrigen Frequenzen erhält man den Durchtrittswiderstand von Schicht und Lösung [Ruh06].

Eine optimale Schicht sollte sich wie ein Kondensator verhalten [Lov04]. Wünschenswert wäre damit im Nyquist-Plot eine gerade Linie perpendicular zur Achse des realen Widerstands und im Bode-Plot eine Steigung von -1 und ein Phasenwinkel von -90° im berücksichtigten Frequenzbereich [Akb08].

Wenn die Schichten Wasser aufnehmen, ändert sich die Kapazität der Schicht. Bei Schwächung der Schicht nimmt im Bode-Plot die Impedanz bei geringen Frequenzen ab [Lov04]. Der sich hier widerspiegelnde Polarisationswiderstand R_p ist umgekehrt proportional zur Korrosionsrate [Lov04]. Das bedeutet der Wert bei niedrigen Frequenzen entscheidet über die Eignung der Schichten zum Korrosionsschutz. Nach Khobaib ist $R_p = 10^8 \Omega\text{cm}^2$ der allgemein akzeptierte Wert für taugliche Korrosionsschutzschichten [Kho01].

Alle mit mY-Solen beschichteten 1.4301- und Inconel-718-Substrate liegen bei $R_p \sim 10^7 \Omega\text{cm}^2$ oder höher. Im Vergleich zu den reinen Korrosionsschutzschichten, die bei Raumtemperatur eingesetzt werden, sind die hier aufgetragenen Schichten um einiges dünner. Da die Kapazität invers zur Schichtdicke zunimmt, lässt sich wegen der erforderlichen thermischen und mechanischen Belastbarkeit der Al₂O₃-Schichten, die etwas geringere Impedanz nicht vermeiden. Akbarinezhad et al. messen Polarisationswiderstände bis zu $10^{10} \Omega\text{cm}^2$, allerdings mit einer 1000 μm dicken Schicht aus Glasfaserverstärkter Polyesterfarbe [Akb08].

Eine detailliertere Diskussion der gemessenen Widerstände ist schwierig, da bei Polarisationswiderständen größer als $10^6 \Omega\text{cm}^2$ die getesteten Materialien Isolatoreigenschaften aufweisen. Das bedeutet, dass die hohen Schwankungen in den Werten nicht nur auf Inhomogenitäten in den Schichten zurückzuführen sind, sondern auch auf deren Isolatoreigenschaft [Akb08]. Masalski et al. berichten von hohen Schwankungen, wenn Schichten nur im Bereich einiger μm Dicke liegen [Mas99].

Bei den getesteten, beschichteten Inconel-718-Proben erbrachte eine Erhöhung der Anzahl der aufgetragenen Schichten eine Absenkung der gemessenen Polarisationswiderstände. Die Begründung kann in der Diffusion verschiedener Fremdionen (Chrom- oder Eisenionen), aber hauptsächlich durch die erhöhte Anzahl von Beschichtungsfehlern und Trocknungsrissen durch die höhere Anzahl an Temperschritten liegen. Da der Massezuwachs bei den zweischichtigen EIS-Proben nach Wärmebehandlung bei 800°C um einiges höher war, lässt sich auch über einen positiven Einfluss von entstandenen Oxidationsprodukten nachdenken. So können Chromoxidschichten zusätzlich zur Passivierung beitragen. Im Gegensatz dazu diffundiert im Stahl auch Fe durch die Schicht, die dann weniger schützenden, teilporösen Inseln tragen zu etwas geringeren Impedanzen nach der Temperung bei 600°C bei.

Masalski et al. brachten amorphes Al_2O_3 auf den Stahl 316L auf. Dabei ergaben sich für Proben die bei 800°C ausgelagert wurden schlechtere Werte, als bei Proben die bei 500°C ausgelagert wurden. Dies wurde auf eine höhere Anzahl an Defekten in der Schicht durch die höheren Temperaturen zurückgeführt. Dagegen wurden keine großen Unterschiede bei 2, 4 oder 6 Schichten festgestellt. Die insgesamt $2 \mu\text{m}$ bis $3 \mu\text{m}$ dicken Schichten ergaben eine Impedanz von $R_p = 10^5 \Omega\text{cm}^2$ bis $10^6 \Omega\text{cm}^2$ in Ringer-Lösung [Mas99].

Ruhi et al. messen bei mit Yoldas-Sol beschichtetem Stahl einen Polarisationswiderstand von $R_p = 827 \Omega\text{cm}^2$ in 3,5% NaCl-Lösung, bei Phosphatierung des Substrats vor der Beschichtung konnte R_p auf $R_p = 1638 \Omega\text{cm}^2$ erhöht werden. Gegenüber dem unbeschichteten Stahl, für den $R_p = 279 \Omega\text{cm}^2$ bestimmt wurde, ist dies zwar das achtfache, aber lediglich eine Größenordnung [Ruh06]. Hamdy et al. beschichteten Aluminium mit SiO_2 -, CeO_2 -, Mo_xO_y - oder V_2O_5 -Sol. Die Messung in 3,5% NaCl-Lösung ergab als bestes Ergebnis die Steigerung des Polarisationswiderstands um eine Größenordnung von $R_p = 10^4 \Omega\text{cm}^2$ auf $R_p = 10^5 \Omega\text{cm}^2$ nach einer aufwendigen Oberflächenbehandlung vor der Beschichtung [Ham07]. Checmanowski et al. beschichteten 316L-Stahl mit SiO_2 . Die Testung per EIS in Ringer-Lösung ergab als Bestwert $R_p = 6 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}^2$ gegenüber $5 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}^2$ für die unbeschichteten Proben [Chec08].

Die in dieser Arbeit publizierten Werte mit Steigerung um mindestens zwei Größenordnungen in den Polarisationswiderständen sind auch nach längeren Auslagerungszeiten bei erhöhter Temperatur im Vergleich dazu als optimale, keramische Schichten zu bezeichnen.

5.3.3 Haftung und mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Schichten auf den Substraten rühren aus dem Zusammenspiel von Diffusion und Phasenumwandlungen. Durch die Erhöhung der Temperatur wird die Diffusion im Interface zwischen Schicht und Substrat beschleunigt. Gleichzeitig findet in den mY-Schichten der Übergang von teilplastischem Verhalten im röntgenamorphen Pseudeböhmit hin zu sprödem Korund statt.

Bei Ultraschallbehandlung zeigen sich diese Einflüsse besonders gut. Die bei 1100°C getemperten Schichten auf SC16 haben so mit dem Substrat interagiert, dass dort der geringste Abtrag zu bemerken war. Die geplante Diffusionsbarriere aus in die Schicht bereits eingebrachtem Korund [Dre07b] erweist sich als kontraproduktiv im Ultraschallbad. Einerseits wird durch den Korund die Durchdringung der Schicht mit Substratelementen erschwert, andererseits sind einmal aus der Matrix gelöste Partikel verantwortlich für höhere

Massenabträge. Die in Abbildung 64 und Abbildung 65 sichtbaren Verläufe der Massenänderung deckt sich mit den von Pflitsch et al. gemachten Beobachtungen. Dort wird von Cr^{3+} -dotierten Schichten berichtet die nach 5 Minuten im Ultraschallbad 60% ihrer Masse verloren hatten. Der Rest blieb über 60 Minuten stabil [Pfl08]. Zieht man zusätzlich noch die durch die dickeren und dadurch gesprungen Randbereiche in Betracht, sind die produzierten mY-Schichten ohne Korund als gut haftend zu bezeichnen. Immer unter der Prämisse, dass für das jeweilige Substrat die Dauer und die Temperatur der Wärmebehandlung ausreichend war um Diffusion zwischen Schicht und Substrat zu ermöglichen. In diesem Falle kann wie in Abbildung 67 ersichtlich, das Substrat plastisch verformt werden, ohne dass es zu Abplatzungen kommt.

Zu hohe Belastungen wie per Indentation sorgen bei allen Proben für Schädigungen. Die hohe Eindringtiefe des Vickersindenters sorgt in Verbindung mit dem vergleichsweise weichen Austenit-Substrat bei den bei den niedrigen Temperaturen getemperten Schichten für ein Aufplatzen der Schichten durch verdrängtes Substrat. Bei der 1100 °C Variante ist zusammen mit den durchdiffundierten Elementen ein Einreißen der nun spröden Schicht zu beobachten. Die Verwendung des Nanoindenters zeigt ebenfalls den Einfluss der Temperaturbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften der Metall-Schicht-Paarung. Die hochgetemperte Variante weist mit $E = 306 \text{ GPa}$ und $H = 15 \text{ GPa}$ den höchsten E-Modul und die höchste Härte der gemessenen Proben auf. Die entstandene Schicht weist auch die höchsten Schwankungen auf. Da die Wärmebehandlung bei 1100 °C bei den mY-Solen noch knapp unterhalb der Temperatur des DTA-Peaks der Korundumwandlung erfolgt, kann hier eine Mischung aus Übergangstonerde und Korund vorliegen, so dass lokal verschiedene mechanische Eigenschaften resultieren.

Die Proben die bei niedrigeren Temperaturen wärmebehandelt wurden, weisen aufgrund ihrer geringeren Kristallinität geringere E-Moduli und Härten auf.

Die in Kapitel 4.3.3 beschriebenen Reste von CH_2 - und CH_3 -Gruppen geben für die Schicht aus ethanolischem Böhmitisol einen noch nicht abgeschlossenen Ausbrand vor. Somit können die mechanischen Eigenschaften in diesem Fall eher mit dem Verhalten einer „polymeren Matrix“ als einer Keramik erklärt werden.

Die von Bobzin et al. per PVD hergestellten $(\text{Ti,Al})\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Schichten auf WC-Co Schneidwerkzeuge wiesen eine Härte bzw. einen E-Modul zwischen 16 GPa und 17,5 GPa bzw. 240 GPa und 260 GPa auf [Bob10]. Fietzke et al. maßen bei amorphem Al_2O_3 , hergestellt über Pulsed magnetron sputtering, Härten von 9 GPa – 10 GPa. Als Vergleichswerte werden in dieser Arbeit für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $H = 20 \text{ GPa}$ und für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bis zu 22 GPa als Härten genannt [Fie96]. Hawthorne et al. brachten Korund enthaltendes Alumo-Sol auf Stahl auf. Mit zusätzlichem Phosphatieren der Substrate als Polymerisations-Haftvermittler ergab sich eine Härte von 3 GPa nach der Wärmebehandlung bei 300 °C und von 4 GPa nach 500 °C [Haw04]. Damit liegen die mY-Schichten nach der Temperung bei 800 °C bei der Härte im Bereich des amorphen Al_2O_3 von Fietzke et al. und nach 1100 °C im Bereich der $(\text{Ti,Al})\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten von Bobzin et al. [Fie96, Bob10]. Der E-Modul der 1100°C - Schicht liegt jedoch höher als der der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Möglicherweise macht sich hier eine geringere Porosität bemerkbar, deren Auftreten zu einer Senkung der E-Moduli führt.

Zur Testung von Schichten unter 1 µm Dicke mittels Scratch-Test empfehlen Bull et al. einen konischen Indenter mit einem Spitzenradius von wenigen µm. Somit sind die in der vorliegenden Arbeit entstandenen Ritzspuren nur bedingt aussagekräftig [Bul06].

Schichten mit einer Härte $H < 5 \text{ GPa}$ werden von Bull et al. als weiche Schichten bezeichnet, die aufgrund plastischer Verformung versagen. Härtere Schichten versagen demnach durch Risse durch die Schicht. Je nach Härte des Substrats laufen diese dann in das Substrat hinein oder werden bei einem Substrat, das weicher ist als die Schicht, an dessen Grenzfläche gestoppt [Bul06]. Nach [Ber97] muss ebenso bei einem Vergleich der Resultate eines

Scratch-Tests der Dickeneinfluss der Schicht (je dicker desto mehr Last ist nötig, bis es zum Aufbeulen von harten Schichten auf einem weichen Substrat kommt), der hohe Einfluss des unterliegenden Substrats und die Komplexität der Schicht-Substrat-Grenzfläche berücksichtigt werden [Ber97].

Ein Einfluss der Dicke der Schicht kann bei den mY-Proben ausgeschlossen werden, da es sich immer um 4 Einzelschichten handelt. Durch die unterschiedlichen Wärmebehandlungen ist das Interface zwischen Schicht und Substrat eine mögliche Quelle von Unterschieden im Verhalten der Schichten.

Die geringe Härte der Schicht aus Böhmitsol sorgt nach Bull et al. für plastisches Versagen [Bul06]. Statt, wie bei den übrigen Schichten, Risse und Ausbrüche zu erzeugen, wird hier ein Teil der Schicht weggedrückt, so dass das vollständige Versagen später auftritt. Bei den harten Schichten (Wärmebehandlung ab 800 °C) hielt die Probe mit dem geringsten E-Modul der höchsten Last bis zum Versagen der Schicht stand. Ab diesen Temperaturen ist es jedoch fraglich ob noch von einer klar definierten Grenzfläche gesprochen werden kann, da hier im TEM schon meist eine Interdiffusionszone gefunden wurde.

5.3.4 Thermische Eigenschaften

Thermoschock

Die Testung mittels Thermoschock ist für keramische Bauteile deshalb interessant, weil durch die geringe thermische Leitfähigkeit der meisten Keramiken Spannungen entstehen und dadurch Versagen auftreten kann [Pan02]. Eine Übersicht über die gebräuchlichsten Thermoschockquellen findet sich in [Pan02]. Während Thermoschocks mittels Burner Rig-Tests oder Abschrecken in Öl oder Wasser hohe Verwendung finden, ist der Thermoschock mittels Laser eine neue Testart [Pul10].

Beim einseitigen Aufheizen einer 2 mm dicken, auf einem Cu-Block fixierten Al_2O_3 -Probe mit einer Oxy-Hydrogen-Fackel auf $342\text{ °C} \pm 33\text{ °C}$ trat innerhalb von 15 s Versagen ein [Pan02]. Bei Beschichtungen ist dieses Versagen weniger der Fall, da das unterliegende Metall die Wärme zu schnell abführt, als dass sich ein hoher Temperatur- und damit auch Spannungsgradient ausbilden kann. Durch die neue Testmethode und den Sonderfall der hier getesteten Schichten mit einer Dicke unter 1 μm sind bisher keine Untersuchungen bekannt. Erschwerend wirkt sich die geringe Wechselwirkung des Al_2O_3 mit der Laserstrahlung bei $\lambda = 1064\text{ nm}$ aus. Dadurch wird die Schicht lediglich durch das Substrat aufgeheizt.

Eine häufiger veröffentlichte Testung per Laser ist die Zerstörung durch direkte Lasereinwirkung. Ein Hauptmerkmal ist dabei die Energiedichte bzw. der Grenzwert der Schädigung, bei dem die Probe abgetragen wird. Mann et al. ermittelten für SiO_2 einen Grenzwert der Schädigung von 150 J/cm^2 - 350 J/cm^2 bei einer Laserwellenlänge von 1064 nm und 15 ns Pulsdauer [Man07]. Für Korund geben Lawrence et al. einen minimalen Wert von $73,89\text{ J/cm}^2$ an um mit einem 1064 nm Laser Material abzutragen [Law04]. Zustande kommt dieser Wert durch die Absorptionslänge im Korund von 106 μm und einer möglichen Absorptivität dieses Lasers von 68%. Die nötige Oberflächenenergiedichte um Material abzutragen ergibt sich zu $6,65\text{ kJ/cm}^3$ [Law04].

Bei dem hier verwendeten Laser wird bis zu 750 W auf $\sim 0,785\text{ mm}^2$ verteilt. Dabei verweilt ein Strahldurchmesser für 1/830 s auf diesem Fleck. Damit ergibt sich eine auftreffende Energiedichte von $(750\text{ W} / 0,785\text{ mm}^2) * 1/830\text{ s} = 1,1511\text{ J/mm}^2 = 115\text{ J/cm}^2$. Unter Berücksichtigung der Absorptivität von 68% wäre mit $78,2\text{ J/cm}^2$ ein Abtrag möglich, jedoch ist die Schicht mit unter 2 μm viel zu dünn im Vergleich zur Absorptionslänge, so dass fast die ganze Energie ins Metall geleitet wird. Die Erwärmung erfolgt bei der Testung mittels Laserthermoschock somit im Metall, dessen daraus folgende Ausdehnung dann in einer mechanischen Belastung der aufliegenden Schichten resultiert.

Die hier durchgeführten Experimente geben vorzugsweise Auskunft über die Haftung der Schichten auf den Substraten und in geringerem Maße über deren thermische Belastbarkeit. Dadurch unterscheidet sich diese Testart stark von der eigentlich als vergleichendes Experiment gedachten Thermozyklierung. Die viertelstündliche Temperaturänderung hat nach 100 Zyklen auf der unbeschichteten Probe für die Ausbildung einer Oxidationsschicht gesorgt, für eine stärkere Schädigung ist aber im Gegensatz zum Laserthermoschock die Belastung zu gering. Dort zeigte sich, dass selbst nach dem Reißen des Substrats die Schicht nicht abplatzte. Einen wichtigen Hinweis liefert Abbildung 74. Der in der Mitte sichtbare Riss entspringt im Substrat und läuft von dort in die Schicht, ohne dass horizontale Verzweigungen weder in der Schicht noch entlang des Schicht-Substrat-Interfaces auftraten. Bei den hier verwendeten, im Vergleich zu mY-Solen dicken Schichten kann der Riss sogar in der Schicht enden ohne die Oberfläche zu erreichen.

Die beiden getesteten Substrate (Inconel-718 und SC16) weisen bei zu hoher thermischer Belastung ein Versagen entlang der Korngrenzen bzw. der Zweitphase auf. Abbildung A31 zeigt Risse entlang den Korngrenzen des Inconel-718-Substrats. Von SC16 ist der unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizient von γ - und γ' -Teilchen bekannt [Roy98].

Systematische Untersuchungen müssen zukünftig zeigen, welche Grenztemperaturen von der getesteten Legierung vertragen werden, ohne wie im schlimmsten Fall bei Probe RS VII zum Absprengen der Schicht zu führen. Die Schädigung von Probe RS VII hat eine Ursache in der gemessenen höheren Temperatur. Zusätzlich kann das durch die Schicht diffundierte Chrom für Poren im Interface gesorgt haben, die durch das Erwärmen ebenfalls zu hohem Druck auf die Schicht ausgeübt haben. In der Schmelzzone in Abbildung A30 scheint zusätzlich Titan eine wichtige Rolle zu spielen, da dieses Element noch auf der ansonsten abgerasterten Oberfläche aufzufinden war.

Zur experimentellen Reproduzierbarkeit muss demzufolge immer die Zusammensetzung der Legierung und während der Wärmebehandlung der Schichten eventuelle abgelaufene Diffusionsprozesse berücksichtigt werden.

Die Einführung der geringeren Leistung in der Mitte der Spirale sorgt gleichzeitig für einen homogenen Energieeintrag in das Substrat, so dass die Schädigung durch die mechanische Belastung der Schicht ebenfalls vergleichbarer wird. Wenn die Auswirkung auf die Temperatur des Substrats durch die Wechselwirkung des Lasers mit der Legierung und damit die Ausdehnung bekannt ist, kann in Zukunft für eine homogene Schicht eine Belastungsgrenze festgelegt werden.

Auch bei der Realisierung einer „Thermozyklierung“ ist das Ergebnis eine zyklische mechanische Belastung der Schichten, bei gleichzeitig thermischer Belastung der Substrate. Die unterliegenden Legierungen begrenzen damit die Laserleistung durch ihren Schmelzpunkt. Die Abführung der Hitze durch den angebrachten Kühlkörper verhindert dabei den Hitzestau im Substrat, so dass es nicht zu Aufschmelzungen kommen kann. Die Schichten haften auch hier selbst bei der Schädigung des Substrats. Auftretende Delaminationen sollten auf Beschichtungsfehler oder eine ungenügende diffusive Anbindung der Schicht zurückzuführen sein.

Oxidationsschutz

Bei der Verwendung von TiAl gilt eine Höchsttemperatur von 800 °C, weil Al und Ti ähnliche Aktivitäten besitzen. Dadurch bilden sich gleichzeitig Al_2O_3 und TiO_2 , wobei zweiteres nicht schützend gegen Oxidation ist. An Luft bildet sich ebenso nicht schützendes TiN [Bra96]. Nach [Yan03] kann Aluminisieren oder das Aufbringen von MCrAlY-Schichten zur Bildung von TiAl_3 führen. Dieses wäre schützend, aber durch seine Sprödeheit ergeben sich Risse, durch die das unterliegende TiAl oxidiert werden kann [Yan03]. Die Beschichtung mit mY-Sol erwies sich bei einer Auslagerung bei 900 °C als nicht ausreichend. Die Flecken

auf den Proben rühren von dem durch die Schicht diffundierendem Ti-Kationen, die dort Mischungen von TiN bzw. TiO₂ mit dem vorhandenen Al₂O₃ bilden.

Während Ti nicht von einer Schicht aus mY-Sol gestoppt werden kann, so ist dies bei Co und Ni der Fall. Die beschichteten Inconel-617-Substrate zeigten auf der Korundaufgabe eine eingeschränkte Elementabgabe, die größeren Kationen werden von der Schicht zurückgehalten.

Inconel-718

Beim Vergleich der Ergebnisse von Inconel-718-Substraten die mit mY-Sol beschichtet wurden, zeigt sich erstaunlicherweise keine Auswirkung der anliegenden Atmosphäre. Bei der Auslagerung an Luft zeigte sich das Aufwachsen einer Cr₂O₃-Schicht auf der aufgetragenen Schicht aus mY-Sol nach der Auslagerung für 800 h bei 800 °C [Dre07b]. Die hier gemachten Beobachtungen nach der Auslagerung in H₂O/CO₂-Atmosphäre decken sich mit diesen Aussagen. Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse von Saunders et al. bei denen die Auswirkung von Atmosphären auf unbeschichtete Materialien beschrieben wird [Sau08].

Die in die Beschichtung reichenden Nadeln sind nach [Wei09] und [Fou01] die in der Legierung vorhandenen γ'' -Partikel aus Ni₃Nb und NbC, die zu Nb₂O₅ oxidiert werden, was mit einer Volumenexpansion einhergeht. Die vier aufgetragenen Schichten wirken jeweils einzeln als Diffusionsbarriere an Luft und in Wasserdampf enthaltender Atmosphäre.

Die Beschichtung verhindert größere Abplatzungen durch die Formation neuer Oxide mit den durchdiffundierten Elementen Cr, Ti, und Nb.

Zhou et al. berichten bei NiCrAlY-Schutzschichten in O₂ und 5% Wasserdampf von teilporösen Schichten, da sich nicht nur Al₂O₃ bildet, sondern auch Ni(Al,Cr)₂O₄, NiO und Cr₂O₃. Erklärt wird dies durch den erhöhten Transport der Ni- und Cr-Kationen [Zho04]. Leistikow et al. lagerten Alloy800 bei 600°C in Wasserdampf aus. Die Korngrenzen erwiesen sich als wichtige Diffusionswege für Cr und Mn, ansonsten bildete sich hauptsächlich Fe₃O₄ und α -Fe₂O₃. Bei 800°C nimmt die Bedeutung der Korngrenzen ab, da ab dann Cr₂O₃ hauptsächlich die Schutzschicht bildet [Lei87].

Die sich ausbildende Fischernetzstruktur ist somit das Resultat der erhöhten Diffusion an den Korngrenzen. Die Maschenweite der Struktur kann dabei stark variieren, da je nach Alterung im Inconel-718 Korngrößen von 25 µm bis zu 170 µm vorkommen können [Kuo09].

1.4301

Bonnet et al. beschichten per MO-CVD einen rostfreien Stahl (F17Ti, 18 % Cr) mit Al₂O₃. Nach 40 h bei 1000 °C ergab sich ein Massezuwachs von 1,3 mg/cm² [Bon96]. Karimi et al. untersuchten 1.4301 bei 1000 °C und fanden zuerst die Bildung von Cr₂O₃ und Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄. Nach 10 h erscheinen Fe₂O₃ und FeCr₂O₄. Dadurch wird der Massezuwachs parabolisch und nicht mehr linear. Bei 800°C war der Zuwachs durchgängig linear [Kar08].

Im Gegensatz zu der nach 100 h bei 600 °C weiterhin dichten Schicht (Kapitel 4.4.5), war der für 0,5 h bei 800 °C wärmebehandelten Probe eine Schädigung anzusehen. Nach Astemann et al. besitzt Fe₂O₃ nur eine geringe Löslichkeit in Al₂O₃ oder Cr₂O₃ und wird daher selektiv oxidiert und ist deshalb nicht schützend [Ast08]. Aufgrund der geringen Menge von Fe³⁺ in den Solen (1 mol% von Al³⁺) kann die Dotierung der Sole kein Grund für die schwammartigen Gebilde sein. Zusätzlich zeigten sich unter der Schicht Poren, die zum Abreißen der Schicht während der FIB-Präparation sorgten. Peter et al. fanden bei Haynes230, einer Cr₂O₃-bildenden Nickellegierung nach Temperaturen über 1000 °C nach 100 h interne Oxidation und über 10 µm große Hohlräume. Die Oxid-Metall-Grenzfläche wurde porös [Pet09]. Die inselartige Struktur erklärt sich aus der schon zuvor erwähnten Fischernetzstruktur bei Cr₂O₃-Bildnern: An den unterliegenden Korngrenzen ist schon genügend Cr₂O₃ vorhanden um die Diffusion von Fe³⁺ an die Oberfläche zu unterbinden.

Zusätzlich sorgt die durch das PVP zu hohe Dicke der Schicht für Risse. Diese sind ebenfalls durch diffundierte Elemente nun erkennbar eingefärbt.

1.4922

Die Experimente an Luft erbrachten einen weiteren Beleg auf die gute Schutzwirkung der Schichten gegenüber Oxidation. Der große Unterschied zwischen den Massezuwächsen der beschichteten und unbeschichteten X20-Proben an Luft erschließt sich aus den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Cr^{3+} und Fe^{3+} , die stark von der anliegenden Temperatur beeinflusst werden. Unter den üblichen Anwendungsbedingungen sollte sich auf diesem Stahl eine Cr_2O_3 -Schicht ausbilden. Bei höheren Temperaturen diffundieren auch vermehrt Fe-Ionen an die Oberfläche, die dann schwammähnliche Inseln aus Fe_3O_4 oder Fe_2O_3 bilden, die nicht schützend wirken [Ast08]. Diese Inselbildung ist für 9-12% Chrom enthaltende Stähle bekannt, wenn sie hohen Temperaturen ausgesetzt werden [Woo70]. Bei unbeschichteten Proben können dann 50 μm dicke Oxidschichten auftreten [Han09].

Die Wirkung von mY-Schichten als Oxidationsschutz ist auf den Stählen ebenso gegeben wie auf den Nickelbasislegierungen (siehe: [Dre07b]). Die Vorgänge bis 600 °C auf den beschichteten Proben sind mit Abbildung 136 am besten zu zeigen. Während Cr^{3+} langsam durch die Schicht diffundiert, wird an Störstellen sofort Fe^{3+} diffundieren. Steigt die Temperatur weiter an, macht sich die Fe-Diffusion auch durch die Schicht stärker bemerkbar.

Die differierenden Interferenzmuster vor und nach der Auslagerung bei 650 °C können sowohl an einem durch Diffusion veränderten Brechungsindex als auch an einer höheren Schichtdicke infolge der durch die Schicht gewachsenen Oxide liegen. Die aus der UV-vis-Messung mit konstantem Brechungsindex berechenbaren Unterschiede von 100 nm sind bei beschichteten Proben bisher nicht mittels mikroskopischer Analyse beobachtet worden. Wahrscheinlicher ist, da die Brechungsindizes von Fe_2O_3 mit $n = 2,92$ [Fil11] und von Cr_2O_3 mit $n = 2,55$ [che11] höher liegen als der von Al_2O_3 , dass die eindiffundierten Elemente aus dem Substrat für die messbaren Veränderungen im Produkt von Schichtdicke und Brechungsindex sorgen.

In anderen Atmosphären ist bei 1.4922 ein abweichendes Diffusionsmuster erkennbar. In der Argon-Atmosphäre ist der Sauerstoffpartialdruck viel geringer als bei den übrigen durchgeführten Auslagerungen. Die geringe Sauerstoffkonzentration hebt die Diffusion des aktivsten Elements, Mn, hervor.

Segerdahl et al. [Seg02] und Liu et al. [Liu06] berichten, dass unter $\text{O}_2 + 40\% \text{H}_2\text{O}$ bei 580 °C bei erhöhter Flussgeschwindigkeit der Atmosphäre (von ursprünglich 0,5 cm/s auf 5 cm/s) die eigene Schicht des 1.4922 nicht schützend wird. Das sich bildende Oxid hat eine nadelige Oberfläche.

Die eigentlich schützende Schicht verarmt an Chrom durch die Bildung von gasförmigem $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Zwar können im ferritischen Stahl Cr^{3+} -Ionen schnell nachdiffundieren, der zu schnelle Abtransport bei erhöhten Flussgeschwindigkeiten sorgt aber für die Bildung von Inselartigem nicht schützenden Hämatit [Seg02][Liu06]. Diese nadelförmigen Gebilde zeigen sich auch in Abbildung 101. An diesen Stellen ist jedoch von einer vorausgegangenen Schädigung der Schicht auszugehen.

Insgesamt erweist sich die Temperatur als definierende Größe bei der Diffusion als auch der Sauerstoffpartialdruck bei der Verhinderung der Diffusion von Substratelementen durch die Schicht. Während Mn-, Ti- und Cr-Ionen durch die Schicht wandern können, zeigt sich, dass für Fe eine Störung in der atomaren Anordnung des Al_2O_3 -Gitters vorliegen muss. Die noch schwereren Metalle Ni und Co werden von der Schicht im Substrat zurückgehalten.

Wenn jedoch die Diffusion nicht verhindert werden kann, „ordnet“ die Schutzschicht die aufwachsende Oxidschicht so an, dass ein Abplatzen weitgehend verhindert wird.

5.4 Einordnung der Ergebnisse

Sol-Gel-Beschichtungen sind vielfach in der Literatur beschrieben (beispielhaft: [Wan09]), die Anwendung derselben zum Hochtemperatur-Korrosionsschutz sind jedoch bisher selten [Bar11]. Die Mehrheit der in der Literatur vorkommenden Al_2O_3 -Schichten wurde mit anderen Verfahren aufgebracht und weist daher eine andere Morphologie, Dicke oder einen anderen Phasenbestand auf. Deshalb sind diese Schichten nicht direkt mit den Sol-Gel-Schichten aus mY-Sol vergleichbar.

Insgesamt ist es schwierig Vergleiche zu ziehen, da es sich hier um einen neuen Substrat-Schicht-Verbund handelt. Bei erfolgter Marktreife wäre dieser wegen des geringen Materialeinsatzes und technischen Aufwands ohne Konkurrenz. Polymerkeramische Schichten versagen bei höheren Temperaturen, die meisten vollkeramisch aufgetragenen Schichten sind weitaus dicker und besitzen damit andere mechanische Eigenschaften [Mei06]. Deshalb bezieht sich die Diskussion in diesem Abschnitt auf den Vergleich mit den zuvor in [Dre07b] für die modifizierten Yoldas-Sole erhaltenen Ergebnissen. In [Dre07b] wurde das Potential zum Oxidationsschutz durch Langzeit-Auslagerung (bis 4000 h) in Luft bei 700 °C – 900 °C belegt. Die dort beschriebene Probenpräparation ist wegen der speziellen Substratvorbehandlung jedoch nur im Labormaßstab möglich. Zusätzlich befanden sich in dieser Arbeit nur begrenzte Aussagen zur Schichthaftung.

Das in [Dre07b] für die Spin-Coating-Anwendung als optimal vorgestellte Alumo-Sol ließ sich mit reproduzierbarem Eigenschaftsspektrum ($\text{pH} \sim 3,3$; $Z_{\text{AVE}} < 100 \text{ nm}$; mittels ^{27}Al -NMR-Spektroskopie detektierbare Al-O-Speziation) herstellen. Die in [Dre07b] beschriebene Langzeitstabilität wurde bestätigt.

Im Gegensatz zu den o.g. Vorarbeiten wurde auf die Entfernung des 2-Butanols verzichtet und damit nicht nur ein Prozessschritt eingespart sondern auch die Benetzung der Substrate entscheidend verbessert. Zur Benetzung erfolgten umfassende Untersuchungen auch unter Einbeziehung grenzflächenaktiver Stoffe. Daraus resultiert die Möglichkeit die Benetzungseigenschaften der Sole an die Oberflächenenergie der Substrate anzupassen und auf eine spezielle Vorbehandlung der Substrate zu verzichten. Folglich lassen sich alle untersuchten Fe- und Ni-Basis-Legierungen reproduzierbar mittels Spin-Coating beschichten. Die Untersuchung der Schichtdicke mittels UV-vis-Spektroskopie ergab dazu - im Gegensatz zur fehlerbehafteten Wägung – konstante Dicken von $h \geq 100 \text{ nm}$ pro Beschichtungsvorgang bei Verzicht auf die Viskosität steigernde Additive.

Die hier erstmals durchgeführten Untersuchungen zur Dotierbarkeit der modifizierten Yoldas-Sole mit Cr^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen bilden die Grundlage zur Herstellung entsprechend modifizierter Schichten. Während die Fe^{3+} -Dotierung nicht zu einer Eigenschaftsverbesserung der Schichten führte und die Stabilität der Sole herabsetzte, erscheint die Cr^{3+} -Dotierung aussichtsreich. Grundlage der möglichen Anwendung ist die nachgewiesene Langzeitstabilität der dotierten Sole. Der Chromgehalt in der Schicht kann die Diffusion aus dem Substrat verringern und so eine Cr-Abreicherung an der Substratoberfläche verhindern. Die Testung derartig beschichteter Legierungen sollte daher Gegenstand weitergehender Untersuchungen sein.

Die DTA-Untersuchungen erbrachten die Bestätigung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus [Dre07b] und dienten gleichzeitig als Qualitätskontrolle der Synthese. Die Erkenntnisse über das Verhalten bei der Dotierung von Fe^{3+} zu den mY-Solen deckt sich mit der in der Literatur beschriebenen Senkung der Temperatur der Phasentransformation zum Korund (beispielhaft: [Hol03]). Cr^{3+} -Dotierung hat einen Einfluss auf das „Ausbrennverhalten“ und erhöht die Temperatur der Korundbildung durch die hier vorliegende Stabilisierung der θ -Phase [Tsu83].

Bisher gab es nur Aussagen zu Schichten auf Inconel-718 und deren Eigenschaften als Oxidationsschutz [Dre07b]. Der E-Modul von PVP-haltigen mY-Schichten auf Korundsubstraten wurde in [Dre08] beschrieben (nach Temperung bei 850 °C: E = 100 GPa; nach 1150 °C E = 160 GPa).

Der Schwerpunkt bei den vorliegenden Untersuchungen lag auf der Charakterisierung von Übergangstonerde-Schichten, da dieses die reaktive Komponente ist. Neben der Bestätigung des Oxidationsschutzes gibt es hier erstmalig Aussagen zu

- der Stabilität in weiteren Atmosphären;
- der Beschichtbarkeit von weiteren Ni-Basislegierungen (Inc617);
- dem Oxidationsschutz auf Stahl;
- der Dichtheit der Schichten (mittels EIS), damit aber auch zum Korrosionsschutz bei Einwirkung von Salzlösungen;
- dem E-Modul auf Metallsubstraten für diese Art von Schichten;
- der Haftung der Schichten, insbesondere bei Belastung in einer US-Wanne;
- und dem Verhalten bei Laserthermoschock (Temperaturwechsel im Mikrosekundenbereich, realisierte Thermozyklierung, Wirkung auf das Substrat mit resultierender mechanischer Belastung der Schicht).

Die sich daraus ergebende große Versuchsmatrix lieferte somit ein umfangreiches Eigenschaftsspektrum. Die Daten waren notwendig zur Kategorisierung der Schichten für potentielle Anwendungen und bieten gleichzeitig die Grundlage für weitere Untersuchungen. Der Oxidationsschutz begründet sich auf der Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit von insbesondere Chromionen und der Bildung einer gut haftenden Mischoxidschicht.

Die ursprüngliche Idee die mY-Schichten als Grundlage für TBC-Schichten auf Ni-Basislegierungen zu verwenden [Dre07b], gestaltet sich schwierig, da die durch die Aluminiumoxidschicht wachsenden Oxide zu einer Schwächung der Haftung der TBCs führen können. Die Lebenszeitverlängerung durch die „Diffusionsbremse“ müsste in Verbindung mit einem Topcoat noch mit den herkömmlichen MCrAlY-Schichten verglichen werden, um Aufwand und Nutzen besser eingrenzen zu können.

Während durch die hier vorgestellten Aluminiumoxidschichten keine Absenkung der Temperatur an der Substratoberfläche erfolgen kann, ist ein Schutz gegen die Schädigung durch oxidative bzw. korrosive Atmosphären gegeben. So haben die mY-Schichten auf den Stählen im Labor die Eignung mechanisch wie thermisch erbracht (Testung bis 650 °C über 500 h). Weitere Arbeiten sollten sich auf den Nachweis der industriellen Reife durch Langzeituntersuchungen bis zu einem Zeitraum von 10.000 h richten.

Haftung und E-Modul werden maßgeblich vom Substrat und der Einbrenntemperatur beeinflusst. So ist die Haftung der Schichten auf Stählen schon bei niedrigerer Temperatur als bei Nickelbasislegierungen erreicht, wie bei Belastung in der Ultraschallwanne bewiesen. Für den Einsatz ist dies auch notwendig, da die Stähle 1.4301 und 1.4922 nicht die hohen möglichen Einsatztemperaturen aufweisen wie die HT-Legierungen. Der ursprünglich geplante Korundzusatz, welcher nach [Dre07b] den Oxidationsschutz verbessert, verschlechtert die Haftung durch die schlechte Einbindung des Korunds in die Matrix aus Übergangstonerde.

Eine weitere Einsatzgrenze ist die Belastung der unterliegenden Korngrenzen. Dort erfolgten unter Thermoschock bzw. Langzeitauslagerung die größten Veränderungen. Die daraus resultierende mechanische Belastung der Schicht kann zu deren Schädigung führen.

Aus diesen Ergebnissen resultieren die multiplen Einsatzmöglichkeiten der Beschichtung, bei der die unterliegende Legierung den eigentlichen Anwendungsfall und die dort möglichen Bedingungen vorgibt.

6. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Vorhergehende Arbeiten [Dre07b] haben gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, auf der Basis des Sol-Gel-Verfahrens Oxidationsschutzschichten für Nickelbasislegierungen herzustellen. Darauf aufbauend wurden zur Sicherstellung einer reproduzierbaren Qualität der Beschichtungen aus wässrigen Solen eingehende Untersuchungen ausgeführt. Die zuvor optimierte Solzusammensetzung (10 m% Al_2O_3 , $\text{NO}_3^-/\text{Al} = 0,6$) sollte beibehalten werden.

Die Charakterisierung der mY-Sole erfolgte per Analyse der Teilchengröße, der Al-O-Spezies, der Viskosität und der Auswirkung von organischen Additiven bzw. Dotierung mit Übergangsmetallionen auf die obigen Eigenschaften. Während die Teilchengröße und die Al-O-Spezies durch die Additive nicht beeinflusst wurden, konnte mit PVP und PVA die Viskosität der Sole erhöht werden. Zusätzlich wurde die Rolle von organischen Additiven im Sol auf die Benetzung und Schichthomogenität untersucht. Durch die Nutzung des während der Synthese eingebrachten 2-Butanols zur Senkung der Oberflächenspannung konnte im Vergleich zu den Arbeiten von Dressler ein Prozessschritt eingespart werden. Die Dotierung mit Fe^{3+} ergab eine Senkung der Langzeitstabilität durch die Bildung eines Niederschlags, während die Sole mit Cr^{3+} auch über lange Zeit stabil blieben.

Die Untersuchung des Ausbrands und der Phasenumwandlungen von mY-Xerogelen ist die Grundlage für das Verständnis des Hochtemperaturverhaltens der Schichten. Auch hier erfolgte die Untersuchung der Auswirkungen von Additiven und Dotierstoffen. Die bekannte Wirkung von Cr^{3+} bzw. Fe^{3+} auf die Phasenumwandlungen, besonders die Erhöhung bzw. Senkung der Korundbildungstemperatur, wurde bestätigt. Zusätzlich zeigte sich durch PVA eine geringe Verschiebung der Temperatur zur Bildung der Übergangstonerden.

Die Charakterisierung der Oberflächenenergie von polierten und beschichteten Substraten zusammen mit der Klärung der Beschaffenheit ihrer Oberfläche mittels IR-Spektroskopie lieferte Hinweise zur reproduzierbaren Fertigung von Beschichtungen auf verschiedenen Unterlagen. Die geringe Oberflächenspannung der Sole mit 2-Butanol erlaubt die Beschichtung reiner Substrate ohne Vorbehandlung. Die bereits beschichteten Proben erforderten geringere Beschichtungsgeschwindigkeiten oder Sole ohne 2-Butanol.

Zur Klärung der erreichbaren Dicken wurden verschiedene Methoden verglichen und ihre Unterschiede erklärt. Es zeigte sich, dass durch die Abschätzung per Wägung der Proben die Dicken überschätzt wurden. Die Schichtdicken die mittels Uv-vis-Spektroskopie ermittelt wurden, stimmen mit den TEM-Aufnahmen überein. Daraus konnte eine durchschnittliche erzielbare Schichtdicke von 100 nm bei mY-Solen bei einmaliger Beschichtung ohne weitere organische Additive abgeleitet werden.

Die entstandenen Schichten wurden bzgl. Dichte und Haftung charakterisiert. Dabei zeigte sich der wesentliche Einfluss der Kombination von Substrat und Temperaturbehandlung. Die elektrische Impedanz-Spektroskopie ergab die Dichte der Schichten in wässriger NaCl-Lösung auch nach der längeren Auslagerung bei erhöhten Temperaturen. Bei der mechanischen Testung erwies sich die Vorgeschichte der Schicht-Substrat-Paarung als entscheidender Faktor für die Härte und für die Überlebenswahrscheinlichkeit im Ultraschallbad. Je nach Diffusionsneigung der Substratelemente entsteht bei Nickelbasislegierungen nach der Wärmebehandlung bei 800 °C und bei Stählen schon nach der Wärmebehandlung bei 500 °C eine ausreichende Haftung. Die temperaturabhängige Phasenumwandlung der aufgetragenen Übergangstonerden bestimmt die Härte und den E-Modul der Beschichtungen. Die gute thermo-mechanische Widerstandskraft bei der Beanspruchung mittels Laser ist ebenfalls das Resultat der diffusiven Anbindung an das Substrat, bei gleichzeitiger Erhaltung einer gewissen Elastizität durch die bei 800 °C ausbleibende Korundumwandlung. Die Ausarbeitung letztgenannter Testmethode schuf eine Grundlage zur weiteren Anwendung des Laserthermoschocks unter zyklischen Bedingungen.

Die rein thermische Schutzwirkung der Al_2O_3 -Schichten wurde unter verschiedenen Atmosphären (Luft, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{O}_2$, Argon) mit verschiedenen Legierungen unter Verwendung mikroskopischer Analysen nachgewiesen. Dabei zeigte sich, dass auf Nickelbasislegierungen wie auch Stählen die Diffusion von Nickel gestoppt und von Fe und Cr verlangsamt wird. Die Elemente Ti und Mn und das entstandene Nb_2O_5 gelangen bei ausreichender Zeit an die Oberfläche der Schicht. Wie auch bei Cr sorgt die Beschichtung jedoch für ein geordnetes Aufwachsen der Oxide, so dass es zu keinen größeren Schädigungen durch Abplatzen kommt.

Mit den genannten Ergebnissen ist das Potential von Al_2O_3 -Sol-Gel-Schichten zum Korrosionsschutz aufgezeigt worden. Für eine mögliche industrielle Umsetzung der Sol-Gel-Beschichtung mit mY-Solen müssen jedoch noch folgende Punkte bearbeitet werden. Die reale Applikation erfordert andere Beschichtungsverfahren als das Aufschleudern. Hier bieten sich Tauchen und Sprühen an, die aber eine Anpassung der Soleigenschaften an die sich änderenden Kapillarzahlen erfordern. Zusätzlich muss hier die Gelierzeit über die Variation der chemischen Zusammensetzung angepasst werden. Weiterhin zu klären ist die Auswirkung der erfolgreichen Dotierung der Schichten mit Cr^{3+} -Kationen auf die Schutzwirkung bei erhöhten Temperaturen. Bei der nötigen Beschichtung von technischen Oberflächen muss die Auswirkung von Unebenheiten auf die Rissneigung der Schichten minimiert werden, ebenso wie das Auftreten von eventuellen Defekten durch Produkte die aus dem Substrat hinauswachsen.

7. Literaturverzeichnis

- [2Bu05] IPCS International Programme on Chemical Safety; 2-Butanol ICSC: 0112 (2005)
- [Akb08] Akbarinezhad E. Rezaei F. Neshati J. (2008) Evaluation of a high resistance paint coating with EIS measurements: Effect of high AC perturbations. *Progress in Organic Coatings* 61: 45–52
- [All03] Allouche L. Taulelle F. (2003) Conversion of Al_{13} Keggin ε into Al_{30} : a reaction controlled by aluminum monomers. *Inorganic Chemistry Communications* 6: 1167–1170
- [App00] Appel F. Oehring M. Wagner R. (2000) Novel design concepts for gamma-base titanium aluminide alloys. *Intermetallics* 8 (9-11): 1283-1312
- [Ass88] Assih T. Ayral A. Abenoza M. Phalippou J. (1988) Raman study of alumina gels. *Journal of Materials Science* 23 (9): 3326 – 3331
- [Ast08] Asteman H. Spiegel M. (2008) A comparison of the oxidation behaviours of Al_2O_3 formers and Cr_2O_3 formers at 700 °C – Oxide solid solutions acting as a template for nucleation. *Corrosion Science* 50: 1734
- [Bag96] Bagwell R.B. Messing G.L. (1996) Critical factors in the production of Sol-Gel-derived porous alumina. *Key engineering materials* 115: 45-64
- [Bai84] Baier R.E. Meyer A.E. Natiella J.R. Natiell R.R. Carter J.M. (1984) Surface properties determine bioadhesive outcomes: Methods and results. *Journal of Biomedical Materials Research* 18: 337-355
- [Baj00] Bajpai A. Vishwakarma N. (2000) Adsorption behavior of poly(vinylpyrrolidone) toward fuller's earth suspensions. *Journal of Applied Polymer Science* 78 (12): 2122 – 2133
- [Bal98] Balkenende A. R. van de Boogaard H. J. A. P. Scholten M. Willard N. P. (1998) Evaluation of Different Approaches To Assess the Surface Tension of Low-Energy Solids by Means of Contact Angle Measurements. *Langmuir* 14: 5907-5912
- [Bar11] Baron Y.S. Ruiz A. (2011) Sol-gel coating to reduce 1.25Cr-0.5Mo steel oxidation at 700 °C: Catalyst type effect. *Corrosion Science* 53: 1060 – 1065
- [Ber68] Bennett M. Zisman W.A. (1968) Effect of adsorbed water on the critical surface tension of wetting on metal surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 28 (2): 243 – 249
- [Ber86] Bertram R. Geßner W. Müller D. (1986) Zur Bildung des $\text{Al}_{13}\text{O}_{40}$ -Kations beim Verdünnen hochkonzentrierter hochbasischer Aluminiumchloridlösungen. *Zeitschrift für Chemie* 26 (9): 340-342
- [Ber97] Berg G. Friedrich C. Broszeit E. Berger C. Scratch test measurement of tribological hard coatings in practice. *Fresenius Journal of analytical Chemistry* 358: 281 - 285

- [Bir97] Birnie D.P. Manley M. (1997) Combined flow and evaporation of fluid on a spinning disk. *Physics of Fluids* 9 (4): 870 – 875
- [Bla06] Blake T.D. (2006) The physics of moving wetting lines. *Journal of Colloid and Interface Science* 299 (1): 1-13
- [Bla93] Blake T.D. (1993) Dynamic contact angles and wetting kinetics. *Wettability*. Ed:Berg; Surfactant science series 49
- [Bla79] Blake T.D. Ruschak K.J. (1979) A maximum speed of wetting. *Nature* 282: 489-491
- [Bob10] Bobzin K. Bagcivan N. Reinholdt A. Ewering M. (2010) Thermal Stability of γ -Al₂O₃ Coatings for Challenging Cutting Operations. *Surface and Coatings Technology* 205 (5): 1444 - 1448
- [Bon96] G. Bonnet, M. Silva, S. Chevalier, J.P. Larpin, J.C. Colson (1996) Effect of chromia and alumina coatings on the high-temperature behaviour of F17Ti stainless steel in air: effect of a rare earth element oxide. *Surface and Coatings Technology* 80: 76-79
- [Bos72] Bosnjakovic F. Knoche K.F. (1972) *Technische Thermodynamik Teil 1*. Steinkopff Verlag Darmstadt
- [Bou09] Boumaza A. Favaro L. Lédion J. Sattonay G. Brubach J.B. Berthet P. Huntz A.M. Roy P. Tétot R. (2009) Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopic study. *Journal of Solid State Chemistry* 182: 1171-1176
- [Bra96] Brady M.P. Brindley W.J. Smialek J.L. Locci I.E. (1996) The Oxidation and Protection of Gamma Titanium Aluminides. *Journal of the Minerals Metals & Materials Society* 48 (11): 46-50
- [Bri90] Brinker C.J. Scherer G.W. (1990) *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press Inc. San Diego
- [Buc09] Buchmayr B. (2009) Werkstoffe für die Energietechnik – Anforderungen, Anwendungen und Entwicklungspotenziale. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 154 (5): 181-188
- [Bür06] Bürgel R. (2006) *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und –beschichtungen*, 3. Auflage. Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden
- [Büt06] Bützer P. (2006) Verdunsten von Alkohol bei Whisky <http://www.isitech.com>, am 10.1.2011
- [Bul06] Bull S.J. Berasetegui E.G. (2006) An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International* 39: 99 – 114
- [Bun08] *Bundesgesetzblatt Jahrgang 2008 Teil I Nr. 49*. Bonn 2008

- [Cam97] Campbell J.P. Kruzic J.J. Lillibridge S. Venkateswara Rao K.T. Ritchie R.O. (1997) on the growth of small fatigue cracks Scripta Materialia 37 (5): 707-712
- [Car07] Carrier X. Marceau E. Lamberta J.F. Che M. (2007) Transformations of γ - alumina in aqueous suspensions 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH. Journal of Colloid and Interface Science 308 (2): 429-437
- [Che07] Chen Z. Luan Z. Fan J. Zhang Z. Peng X. Fan B. (2007) Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al_{13} and Al_{30} species in hydrolytic polymeric aluminum solutions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 292 (2-3): 110-118
- [che11] www.chemicalbook.com 2011
- [Chen08] Chen W.R Wu X. Marple B.R. Nagy D.R. Patnaik P.C. (2008) TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats. Surface & Coatings Technology 202 (12): 2677-2683
- [Chec08] Checmanowski J.G. Szczygiel B. (2008) Effect of nanosilica type on protective properties of composite ceramic coatings deposited on steel 316L by sol-gel technique. Journal of Non-Crystalline Solids 354: 1786 – 1795
- [Cho10] Cho H. Bang K.H. Lee B.W. (2010) Influence of refractory ceramic coatings on high temperature properties of Inconel 617. Surface & Coatings Technology 205: S409–S413
- [Col88] Collier J.P. Wong S.H. Phillips J.C. Tien J.K. (1988) The Effect of Varying Al, Ti, and Nb Content on the Phase Stability of INCONEL 718. Metallurgical Transactions A 19A: 1657 - 1666
- [Com04] Combe E.C. Owen B.A. Hodges J.S. (2004) A protocol for determining the surface free energy of dental materials. Dental Materials 20: 262-268
- [Dan94] Daniele P.G. Rigano C. Sammartano S. Zelano V. (1994) Ionic strength dependence of formation constants –XVIII. The hydrolysis of iron (III) in aqueous KNO_3 solutions. Talanta 41 (9): 1577 – 1582
- [Dar94] Darolia R. (1994) Structural Applications of NiAl. Journal of Materials Science Technology 10: 157 - 169
- [Das02] Das S. Pal P. Roy S. Chakraborty S. Biswas P.K. (2002) 3-D mapping with ellipsometrically determined physical thickness/refractive index of spin coated sol-gel silica layer. Bulletin of Materials Science 25 (6): 557 – 560
- [Dav09] David G. Chougrani K. Boutevin B. (2009) Acrylate based anti-corrosion films using novel bisphosphonic methacrylates. Tagungsband Eurocorr 2009
- [Def09] Deflorian F. Fedel M. Malucelli G. Di Gianni A. Bongiovanni R. (2009) Protective properties of UV-cured nanocomposite coatings. Tagungsband Eurocorr 2009
- [deG91] de Grave E. van Alboom A. (1991) Evaluation of Ferrous and Ferric Mössbauer Fractions. Physics and Chemistry of Minerals 18: 337 - 342

[deR08] de Resende V. Cordier A. De Grave E. Laurent C. Eeckhout S. Giuli G. Peigney A. da Costa G. Vandenberghe R. (2008) Presence of Metallic Fe Nanoclusters in α -(Al,Fe)₂O₃ Solid Solutions. Journal of Physical Chemistry C 112: 16256 – 16263

[Des08] Deshmukh R.R. Shetty A.R. (2008) Comparison of Surface Energies Using Various Approaches and Their Suitability. Journal of Applied Polymer Science 107: 3707–3717

[Dig06] Digne M. Raybaud P. Sautet P. Rebours B. Toulhoat H. (2006) Comment on “Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for γ -Al₂O₃ by DFT and Rietveld Refinement Simulations” The Journal of Physical Chemistry B 110, 41 (10): 20719-20720

[DIN99] Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe und Definitionen (ISO 8044:1999)

[Din07] Diniz C.F. Balzuweit K. Mohallem N.D.S. (2007) Alumina nanotubes: preparation and textural, structural and morphological Characterization. Journal of Nanoparticle Research 9: 293–300

[Dör11] Dörfel I. (2011) Interner Untersuchungsbericht für Projekt V.43-0166/13. V.1-B9573

[Dre07] Dressler M. Nofz M. Malz F. Pauli J. Jäger C. Reinsch S. Scholz G. (2007) Aluminium speciation and thermal evolution of aluminas resulting from modified Yoldas sols. Journal of Solid State Chemistry 180: 2409-2419

[Dre07b] Dressler M. (2007) Dissertation Sol-Gel Preparation and Characterization of Corundum Based Ceramic Oxidation protection coatings.

[Dre08] Dressler M. Nofz M. Saliwan-Neumann R. Dörfel I. Griepentrog M. (2008) Sol–gel derived alumina layers on nickel-base superalloy Inconel-718 (IN-718). Thin Solid Films 517 (2): 786-792

[Du09] Du X. Wang Y. Su X. Li J. (2009) Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. Powder Technology 192: 40–46

[Dun52] Dunning H.N. Washburn E.R: (1952) Diffusion coefficients and some related properties of the butyl alcohols in aqueous solutions. The Journal of Physical Chemistry 56: 235 - 237

[Dur07] Durães L. Cosat B. Santos R. Correia A. Campos J. Portugal A. (2007) Fe₂O₃/aluminium thermite reaction intermediate and final products characterization. Materials Science and Engineering A 465: 199 - 210

[Dwi85] Dwivedi R. Gowda G. (1985) Thermal stability of aluminium oxides prepared from gel. Journal of Materials Science Letters 4: 331-334

[Ere00] Eres M.H. Schwartz L.W. Roy R.V. (2000) Fingering phenomena for driven coating films. Physics of Fluids 12 (6): 1278 – 1295

[Etz06] Etzler F.M. (2006) Surface free energy of solids: A comparison of models; Contact angle, Wettability and Adhesion. 4: 215-236, Ed. K.L.Mittal

- [Ext93] Extrandt C.W. (1993) Continuity of Very Thin Polymer Films. *Langmuir* 9: 475-480
- [Fau08] Firma Faulenbach Schmiedetechnik. Werkstoffdatenblatt für Alloy 718. <http://www.faulenbach-gmbh.de/downloads/24668.pdf>
- [Fau08b] Firma Faulenbach Schmiedetechnik. Werkstoffdatenblatt für Alloy 617. <http://www.faulenbach-gmbh.de/downloads/24663.pdf>
- [Fie96] Fietzke F. Goedicke K. Hempel W. (1996) The deposition of hard crystalline Al_2O_3 layers by means of bipolar pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 86-87: 657-663
- [Fil11] Filmetrics Inc. (2011) www.filmetrics.com
- [Fou01] Fournier L. Delafosse D. Magnin T. (2001) Oxidation induced intergranular cracking and Portevin – Le Chatelier effect in nickel base superalloy 718. *Materials Science and Engineering A316*: 166 – 173
- [Fow67] Fowkes F.M. (1967) *Wetting*, SCI monograph, Society of Chemical Industry, London
- [Fri07] Fritscher K. Schulz U. Leyens C. (2007) Lifetime-determining spalling mechanisms of NiCoCrAlRE / EB-PVD zirconia TBC systems. *Materialwissenschaft Werkstofftechnik* 38 (9): 734 - 746
- [Fu91] Fu G. Nazar L.F. Bain A.D. (1991) Aging processes of alumina sol-gels: Characterization of new aluminum polyoxycations by ^{27}Al NMR spectroscopy. *Chemistry of Materials* 3: 602-610
- [GES08] GESTIS – Stoffdatenbank; Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung [<http://www.dguv.de>] (2008)
- [Gle77] Gledhill R.A. Kinloch A.J. Shaw S.J. (1977) Effect of Relative Humidity on the Wettability of Steel Surfaces. *The Journal of Adhesion* 9: 81- 85
- [Gon04] González B. Domínguez A. Tojo J. (2004) Dynamic viscosities of 2-butanol with alkanes (C_8 , C_{10} , and C_{12}) at several temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 36 (4): 267-275
- [Got97] Gottwald W. Wachter G. (1997) *IR-Spektroskopie für Anwender*. WILEY-VCH Verlag
- [Ham07] Hamdy A.S. Butt D.P. Ismail A.A. (2007) Electrochemical impedance studies of sol-gel based ceramic coatings systems in 3,5% NaCl solution. *Electrochimica Acta* 52: 3310-3316
- [Han09] Hansson A. Montgomery M. Somers M. (2009) Oxidation of X20 in Water Vapour: The Effect of Temperature and Oxygen Partial Pressure. *Oxidation of Metals* 71: 201–218

- [Haw04] Hawthorne H.M. Neville A. Troczynski T. Hu X. Thammachart M. Xie Y. Fu J. Yang Q. (2004) Characterization of chemically bonded composite sol-gel based alumina coatings on steel substrates. *Surface and Coatings Technology* 176: 243 – 252
- [Hel07] Helmy A.K. de Bussetti S.G. Ferreira E.A. (2007) The water–silicas interfacial interaction energies. *Applied Surface Science* 253: 6878-6882
- [Hol03] Holková Z. Pach L. Majling J. Kákoš J. Kadlečíková M. (2003) Effect of Organic Additives on Crystallization of Boehmite Gels. *Ceramics Silikáty* 47 (4): 149-154
- [Hua03] Huang Y.L. Xue D.S. Zhou P.H. Ma Y. Li F.S. (2003) α -Fe-Al₂O₃ nanocomposites prepared by sol-gel method. *Materials Science and Engineering A* 359 (1-2): 332 - 337
- [Hwa07] Hwang S.-M. Kwon O.J. Kim J.J. (2007) Method of catalyst coating in micro-reactors for methanol steam reforming. *Applied Catalysis A: General* 316: 83–89
- [Jan89] Janczuk B. Bialopiotrowicz T. (1989) Surface Free-Energy Components and Low Energy Solids and Contact Angles. *Journal of Colloid and Interface Science* 127: 189 - 204
- [Jas72] Jaspers J.J. (1972) The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1: 841-1010
- [Jol00] Joly J.P. Gaillard F. Peillex E. Romand M. (2000) Temperature-programmed desorption (TPD) of water from iron, chromium, nickel and 304L stainless steel. *Vacuum* 59: 854-867
- [Kam03] Kamaraj M. (2003) Rafting in single crystal nickel-base superalloys – An overview. *Sadhana* 28 (1 & 2): 115–128
- [Kar08] Karimi N. Riffard F. Rabaste F. Perrier S. Cuffe R. Issartel C. Buscail H. (2008) Characterization of the oxides formed at 1000 °C on the AISI 304 stainless steel by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. *Applied Surface Science* Volume 254 (8): 2292-2299
- [Kha06] Khanna A. Bhat D. (2006) Nanocrystalline gamma alumina coatings by inverted cylindrical magnetron sputtering; *Surface and Coatings Technology* 201 (1-2): 168-173
- [Kho01] Khobaib M. Reynolds L.B. Donley M.S. (2001) A comparative evaluation of corrosion protection of sol–gel based coatings systems. *Surface and Coatings Technology* 140 (1): 16-23
- [Khu09] Khun N.W. Liu E. Zeng X.T. (2009) Corrosion behavior of nitrogen doped diamond-like carbon thin films in NaCl solutions. *Corrosion Science* 51 (9): 2158-2164
- [Kie05] Kielbus A. Rodak K. Pasternak J. (2005) The effects of extended operation parameters on X20CrMoV12.1 steel grade structural stability.
- [Kis77] Kiss A.B. Szontágh E. (1977) Infrared spectrophotometric studies on aluminium oxide layers prepared by anodic oxidation. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* 92: 129-142

- [Kop03] Kopylovich M.N. Kirillov A.M. Baev A.K. Pombeiro A.J.L. (2003) Heteronuclear iron(III)-chromium(III) hydroxo complexes and hydroxides, and their catalytic activity towards peroxidative oxidation of alkanes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 206 (1-2): 163 – 178
- [Kop08] Kopczynska A. Ehrenstein G.W. (2008) Sonderdrucke - Oberflächenspannung von Kunststoffen, Messmethoden am LKT; Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg. Heruntergeladen am 21.7.2008
- [Koz01] Kozuka H. Takenaka S. Kimura S. (2001) Nanoscale radiative striations of sol-gel-derived spin-coating films. *Scripta Materialia* 44 (8-9): 1807-1811
- [Koz06] Kozuka H. (2006) Stress evolution on gel-to-ceramic thin film conversion. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 40: 287–297
- [Kri97] Krishna Priya G. Padmaja P. Warriar K.G.K. Damodaran A.D. Aruldas G. (1997) Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Materials Science* 16 (19): 1584 – 1587
- [Kro00] Krozel J.W. Palazoglu A.N. Powell R.L. (2000) Experimental observation of dip-coating phenomena and the prospect of using motion control to minimize fluid retention. *Chemical Engineering Science* 55: 3639 – 3650
- [Kuo09] Kuo C.-M.. Yang Y.-T. Bor H.-Y. Wei C.-N. Tai C.-C. (2009) Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy. *Materials Science and Engineering: A* 510–511: 289–294
- [Kwo99] Kwok D.Y. Neumann A.W. (1999) Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science* 81: 167 - 249
- [Law04] Lawrence J. (2004) An analysis of the beam interaction characteristics of selected lasers with an alpha-alumina bioceramic. *Optics and Lasers in Engineering* 41: 505 – 514
- [Lei87] Leistikow S. Wolf I. Grabke H. J. (1987) Effects of cold work on the oxidation behavior and carburization resistance of Alloy 800. *Werkstoffe und Korrosion* 38: 556-562
- [Lev98] Levin I. Brandon D. (1998) Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society* 81 (8): 1995–2012
- [Liu05] Liu M. Li H. Xiao L. Yu W. Lu Y. Zhao Z. (2005) XRD and Mössbauer spectroscopy investigation of Fe₂O₃-Al₂O₃ nano-composite. *Journal of Magnetism and magnetic Materials* 194: 294 – 297
- [Liu06] Liu F. Tang J.E. Jonsson T. Canovic S. Segerdahl K. Svensson J.-E. Halvarsson M. (2006) Microstructural Investigation of Protective and Non-Protective Oxides on 11% Chromium Steel. *Oxidation of Metals* 66 (5/6): 295 – 319
- [Lop02] Lopes L. de Laat J. Legube B. (2002) Charge Transfer of Iron (III) Monomeric and Oligomeric Aqua Hydroxo Complexes: Semiempirical Investigation into Photoactivity. *Inorganic Chemistry* 41: 2505-2517

- [Lov04] Loveday D. Peterson P. Rodgers B. (2004) Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy – Part 2: Application of EIS to Coatings. JCT CoatingsTech Oktober: 88 - 93
- [Lug01] Lugscheider E. Bobzin K. (2001) The influence on surface free energy of PVD-coatings. Surface and Coatings Technology 142-144: 755-760
- [Lug99] Lugscheider E. Bobzin K. Möller M. (1999) The effect of PVD layer constitution on surface free energy. Thin Solid Films 355-356: 367-373
- [Man07] Mann G. Vogel J. Preuß R. Vaziri P. Zoheidi M. Eberstein M. Krüger J. (2007) Nanosecond laser damage resistance of differently prepared semi-finished parts of optical multimode fibers. Applied Surface Science 254 (4): 1096-1100. Laser synthesis and processing of advanced materials - E-MRS-P Symposium
- [Man94] Mantel M. Wightman J.P. (1994) Influence of the Surface Chemistry on the Wettability of Stainless Steel. Surface and Interface Analysis 21: 595-605
- [Man95] Mantel M. Rabinovich Y.I. Wightman J.P. Yoon R.-H. (1995) A Study of Hydrophobic Interactions between Stainless Steel and Silanated Glass Surface Using Atomic Force Microscopy. Journal of Colloid and Interface Science 170: 203 – 214
- [Mas94] Masion A. Thomas F. Bottero J.-Y. Tchoubar D. Tekely P. (1994) Formation of amorphous precipitates from aluminum-organic ligands solutions: macroscopic and molecular study. Journal of Non-Crystalline Solids 171 (2): 191-200
- [Mas99] Masalski J. Gluszek J. Zabrzski J. Nitsch K. Gluszek P. (1999) Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method. Thin solid films 349: 186 – 190
- [Mat08] Matsuda K. (2008) Effects of substrate and friction on Vickers indentation of electroplated coatings. Journal of Physics D: Applied Physics 41 (7): 074018
- [McC97] McCafferty E. Wightman J.P. (1997) Determination of the Surface Isoelectric Point of Oxide Films on Metals by Contact Angle Titration. Journal of Colloid and Interface Science 194: 344-355
- [Mei06] Meille V. (2006) Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. Appl. Catal. A 315: 1 – 17
- [Meh05] Meher T. Basu A. Ghatak S. (2005) Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form. Ceramics International 31: 831 – 838
- [Mer11] Merck (2011) Sicherheitsdatenblatt 2-Butanol <http://www.merck-chemicals.com>, am 10.1.2011
- [Mey78] Meyerhofer D. (1978) Characteristics of resist films produced by spinning. Journal of Applied Physics 49: 3993–3997

- [Moh06] Mohseni M. Mirabedini M. Hashemi M. Thompson G.E. (2006) Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers. *Progress in Organic Coatings* 57 (4): 307-313
- [Mol01] Molnar G. Homonnay Z. Vertes A. Borrosay J. Serrano B. Iaconi P. (2001) Mössbauer spectroscopic and optical study of iron incorporation into alumina powders. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62: 619 – 625
- [Mon94] Luciano Montanari L. Scotti R. Lockhart T. (1994) Kinetics and Mechanism of the Reaction of Hydrated Chromium(III) with Partially Hydrolyzed Polyacrylamide. *Macromolecules* 27: 3341-3348
- [mse08] <http://www.mse.arizona.edu/faculty/birnie/Coatings/Defects.htm> am 16.5.2008
- [Mül07] Müller B. (2007) Run aufs Riesenrad. Pictures of the Future
- [Mur04] Murad E. Cashion J. (2004) Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and their Industrial Utilization. Kluwer Academic Publishers 2004 Boston/Dordrecht/New York/London
- [Naz90] Nazar L.F. Napier D.G. Lapham D. Epperson E. (1990) Small-Angle Neutron Scattering and ^{27}Al NMR Studies on the Microstructure and Composition of Alumina Sol-gels. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 180: 117 – 122
- [Neu74] Neumann A. W. Good R. J. Hope C. J. Sejpal M. (1974) An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles. *Journal of Colloid and Interface Science* 49: 291-304
- [Nof01] Nofz M. (2001) Oxidationsbeständige Wärmedammschichtsysteme. Interner Laborbericht BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin 2001
- [Nof06] Nofz M. Pauli J. Dressler M. Jäger C. Altenburg W. (2006) ^{27}Al NMR study of Al-speciation in aqueous alumina-sols. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 38: 25-35
- [Oli99] Olivas J. D. (1999) Surface study of the bonding nature of ambient adsorbates to nickel alloy substrates using thermal desorption and X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science* 143: 153-168
- [Owe69] Owens D.K. Wendt R.C. (1969) Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 13: 1741-1747
- [Pan02] Panda P.K. Kannan T.S. Dubois J. Olagnon C. Fantozzi G. (2002) Thermal shock and thermal fatigue study of ceramic materials on a newly developed ascending thermal shock test equipment. *Science and technology of Advanced Materials* 3: 327 – 334
- [Pat96] Patil P.V. Bendale D.M. Puri R.K. Puri V. (1996) Refractive index and adhesion of Al_2O_3 thin films obtained from different processes – a comparative study. *Thin Solid Films* 288: 120-124

- [Pet09] Peter I. Zago A. Grande M.A. Ugues D. (2009) Thermo-mechanical and oxidation behaviour of high temperature advanced metallic alloys. *Surface and Coatings Technology* 203 (13): 1776-1784
- [Pfl08] Pflitsch C. Siddiqui R. Eckert C. Atakan B. (2008) Sol–Gel Deposition of Chromium Doped Aluminium Oxide Films (Ruby) for Surface Temperature Sensor Application. *Chemistry of Materials* 20 (8): 2773–2778
- [Phi03] Phillips B.L. Lee A. Casey W.A. (2003) Rates of oxygen exchange between the $\text{Al}_2\text{O}_8\text{Al}_{28}(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}^{18+}(\text{aq})$ (Al_{30}) molecule and aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (15): 2725 - 2733
- [Pul10] Pulz R. Rehmer B. (2010) Thermal Shock Behaviour of Ceramics under Different Testing Conditions. *Journal of Physics: Conference Series* 240: 012162
- [Rab71] Rabel W. (1971) Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lack* 77: 997–1005.
- [Ram90] Rammelt U. Reinhard G. (1990) On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes. *Electrochimica Acta* 35 (6): 1045-1049
- [Rat07] Rat der europäischen Union. Schlussfolgerungen des Vorsitzes – Brüssel, 8./9. März 2007
- [Ric03] Richter J. (2003) Application of Vickers indentation for assessment of PVD TiN coated new nonledeburitic high-speed steels. *Surface and Coatings Technology* 162: 119–130
- [Rin05] Rinaldi R. Schuchardt U. (2005) On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis* 236: 335-345
- [Roy98] Royer A. Bastie P. Veron M. (1998) *In situ* determination of γ' phase volume fraction and of relations between lattice parameters and precipitate morphology in Ni-based single crystal superalloy. *Acta Materialia* 46 (15): 5357-5368
- [Rud09] Rudawska A. Jacniacka E. (2009) Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29: 451-457
- [Ruh06] Ruhi G. Modi O.P. Singh I.B. Jha A.K. Yegneswaran A.H. (2006) Wear and electrochemical characterization of sol-gel alumina coating on chemically pre-treated mild steel substrate. *Surface and Coatings Technology* 201: 1866 – 1872
- [San00] Santosa P.S. Santos H.S. Toledo S.P. (2000) Standard Transition Aluminas. *Electron Microscopy Studies. Materials Research* 3 (4): 104-114
- [San98] Santos A. Ardisson J. Tambourgi E. Macedo W. (1998) Synthesis of granular $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ by the sol-gel method. *Journal of Magnetism and magnetic Materials* 177 - 181: 247 – 248

- [Sau08] Saunders S.R.J. Monteiro M. Rizzo F. (2008) The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review. *Progress in Materials Science* 3: 775
- [Seg02] Segerdahl K. Svensson J.-E. Johansson L.-G. (2002) The high temperature oxidation of 11% chromium steel: part II - influence of flow rate. *Materials and Corrosion* 53: 479 - 485
- [Ses03] Seshadri K.S. Selvaraj M.K. Moorthy R. Varatharajan K. Srinivasan M.P. Lal K.B. (2003) Role of binder in the synthesis of titania embrane. *Bulletin of Materials Science* 26 (2): 221–225
- [Seu03] Seume J. Lechner C. (2003) *Handbuch Stationäre Gasturbinen*. Springer, Berlin
- [Sha02] Sharma P.K. Varadan V.V. Varadan V.K. (2002) Effect of Tween-80 on the Control of Particle Size and Shrinkage Properties of Nanoscale α -Alumina Synthesized by Sol–Gel Processing. *Journal of the American Ceramic Society* 85 (10): 2584–2586
- [Sim88] Simondet F. di Giulio C. Noel A. Olliviert E. de Rugy H. (1988) Surface and Thermal Desorption Investigations of Chemically Cleaned 316-L Stainless Steel Tubings. *Surface and interface analysis* 11: 366-370
- [Skr07] Skrotzki B. (2007) per E-Mail
- [Sma96] Ian M. Smallwood (1996) *Handbook of organic solvent properties*. Gray Publishing, Tunbridge Wells, Kent
- [Spi05] Spitsberg I. Mumm D. Evans A. (2005) On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coatings. *Materials Science and Engineering A* 394 (1-2): 176-191
- [Ste08] Stefánsson A. Seward T.M. (2008) A spectrophotometric study of iron (III) hydrolysis in aqueous solutions to 200 °C. *Chemical Geology* 249: 227 – 235
- [Sto71] Stott F.H. Wood G.C. Hobby M.G. (1971) A Comparison of the Oxidation Behavior of Fe-Cr-Al, Ni-Cr-Al, and Co-Cr-Al Alloys. *Oxidation of Metals* 3 (2): 103 - 113
- [Str87]] Strom G. Fredriksson M. Stenius P. (1987) Contact Angles, Work of Adhesion, and Interfacial Tensions at a dissolving Hydrocarbon Surface. *Journal of Colloid and Interface Science* 119: 352-361
- [Stü83] Stünzi H. Marty W. (1983) Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in Aqueous Solution. 1. Characterization of a Tetrameric Species. *Inorganic Chemistry*. 22 (15): 2145-2150
- [Sun02] Sun C. Berg J. C. (2002) Effect of moisture on the surface free energy and acid–base properties of mineral oxides. *Journal of Chromatography A* 969: 59-72
- [Tak03] Takeda S. Fukawa M. (2003) Surface OH groups governing surface chemical properties of SiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 444: 153-157

[Tec02] Review of status of advanced materials for power generation cleaner coal technology programme technology status report (2002)

[Thi09] Thierry D. Nazarov A. (2009) Application of scanning Kelvin probe to measure delamination on thick organic coatings for offshore marine application. Tagungsband Eurocorr 2009

[Tho81] Thompson M. Connick R.E. (1981) Hydrolytic Polymerization of Chromium(III). 1. Two Dimeric Species. Inorganic Chemistry 20: 2279-2285

[Tho89] Thornton J.A. Hoffman D.W. (1989) Stress-related Effects in Thin Films. Thin Solid Films 171: 5-31

[Thy11] ThyssenKrupp Materials International GmbH (2011) Werkstoffblatt 1.4301

[Tis09] Tisserand C. Calvet R. Patry S. Galet L. Dodds J.A. (2009) Comparison of two techniques for the surface analysis of alumina (Al_2O_3): Inverse Gas Chromatography at Finite Concentration (IGC-FC) and Dynamic Vapor Sorption (DVS). Powder Technology Volume 190: 53-58

[Tor09] Torapava N. Radkevich A. Davydov D. Titov A. Persson I. (2009) Composition and Structure of Polynuclear Chromium(III) Hydroxo Complexes. Inorganic Chemistry 48 (21): 10383–10388

[Tor97] Toranzo R. Vicente M.A. Banares-Munoz M.A. (1997) Pillaring of Saponite with Aluminum-Chromium Oligomers. Characterization of the Solids Obtained. Chemistry of Materials 9: 1829 – 1836

[Tra09] Trapani A. Ferrari T. Lindholm J. Procopio L. (2009) Advances in waterborne, acrylic metal protection paints and associated testing procedures. Tagungsband Eurocorr 2009

[Tre58] Trevoy D. Johnson H. The Water Wettability of Metal Surfaces. Communication No. 1946 from the Kodak Research Laboratories

[Tsu83] Tsuchida T. Furuichi R. Ishii T. Itoh K. (1983) The Effect of Cr^{3+} and Fe^{3+} Ions on the Transformation of different Aluminum Hydroxides to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Thermochemica Acta 64: 337-353

[Tsu98] Tsukada T. Segawa H. Yasumori A. Okada K. (1999) Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. Journal of Materials Chemistry 9: 549–553

[Tuc07] Tuckermann R. (2007) Surface tension of aqueous solutions of water-soluble organic and inorganic compounds. Atmospheric Environment 41 (29): 6265-6275

[Tur02] Turunen M.P.K. Laurila T. Kivilahti J.K. (2002) Evaluation of the Surface Free Energy of Spin-Coated Photodefinable Epoxy. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 40: 2137-2149

[Urr89] Urretavizcaya G. Cavalieri A.L. Porto Lopez J.M. Sobrados I. Sanz J. (1998) Thermal Evolution of Alumina Prepared by the Sol-Gel Technique. *Journal of Materials Synthesis and Processing* 6 (1): 1 -7

[Vas07] Vasconcelos D.C.L. Oréface R.L. Vasconcelo W.L. (2007) Processing, adhesion and electrical properties of silicon steel having non-oriented grains coated with silica and alumina sol-gel. *Materials Science and Engineering A* 447: 77-82

[Vla89] Vlaev L. Damyanov D. Mohamed M.M. (1989) Infrared Spectroscopy Study on the Nature and Reactivity of a Hydrate Coverage on the Surface of α -Al₂O₃. *Colloids and Surfaces* 36: 427-437

[Vol00] Volpe C.D. Siboni S. (2000) Acid-base surface free energies of solids and the definition of scales in the Good-van Oss- Chaudbury theory. *Apparent and Microscopic Contact Angles*: 171 -208; VSP

[Vor95] Vorotilov K. Petrovsky V. Vasiljev V. (1995) Spin coating process of sol-gel silicate films deposition: Effect of spin speed and processing temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 5 (3): 173-183

[Wal09] Wall T. Liu Y. Spero C. Elliott L. Khare S. Rathnam R. Zeenathal F. Moghtaderi B. Buhre B. Sheng C. Gupta R. Yamada T. Makino K. Yu J. (2009) An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development. *Chemical Engineering Research and Design* 87 (8): 1003-1016

[Wan06] Wang J. J. Wright I. G. Lance M.J. Liu K.C. (2006) A new approach for evaluating thin film interface fracture toughness. *Materials Science and Engineering: A* 426 (1-2): 332-345

[Wan09] Wang D. Bierwagen P. (2009) Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings* 64: 327 – 338

[Wef87] Wefers K. Misra C. (1987) Oxides and hydroxides of aluminum. *Alcoa Technical Paper* 19, Alcoa Laboratories

[Wei09] Wei R.P. Miller C. Huang Z. Simmons G.W. Harlow D.G. (2009) Oxygen enhanced crack growth in nickel-based superalloys and materials damage prognosis. *Engineering Fracture Mechanics* 76: 715

[Wei96] Weissenborn P. Pugh R. (1996) Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Solubility, and Bubble Coalescence. *Journal of Colloid And Interface Science* 184: 550–563

[Woo70] Wood G.C. Wright I.G. Hotgiess T. Whittle D.P. (1970) A Comparison of the Oxidation of Fe-Cr, Ni-Cr and Co-Cr Alloys in Oxygen and Water Vapour. *Werkstoffe und Korrosion* 21: 900

[Yan03] Yang M.-R. Wu S.-K. (2003) Oxidation Resistance Improvement of TiAl Intermetallics using Surface Modification. *Bulletin of the College of Engineering, N.T.U.* 89: 3 – 19

- [Yan10] Yang W. Qian Z. Lu B. Zhang J. Bi S. (2010) Density functional theory study and kinetic analysis of the formation mechanism of $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}^{18+}$ (Al_{30}) in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (4): 1220-1229
- [Yol75] Yoldas B.E. (1975) Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3 . *Journal of Materials Science* 10: 1856–1860.
- [You05] Young, T. (1805) An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, The Royal Society, London* 95: 65 - 87
- [Zha06] Zhang Y. Cremer P. (2006) Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Current Opinion in Chemical Biology* 10 (6): 658-663
- [Zho04] Zhou C. Yu J. Gong S. Xu H. (2004) Influence of Water Vapor on the Isothermal Oxidation Behavior of Thermal Barrier Coatings. *Journal of Materials Science and Technology* 20 (1): 38 - 40
- [Zho91] Zhou R.S. Snyder R.L. (1991) Structures and Transformation Mechanisms of the η -, γ - and θ -Transition Aluminas. *Acta Crystallographica B* 47: 617-630
- [Zis64] Zisman W.A. (1964) Contact angle, wettability and adhesion. *Advances in Chemistry* 43: 1–51

8. Anhang

Tabelle A1: Mittlerer Teilchendurchmesser Z_{AVE} in den mY-Solen spezifiziert nach Alter und ggf. Polydispersität; wenn nicht anders angegeben fand die Messung nach Verdünnung mit H_2O bei $pH=7$ statt

Zusätze / Dotierungen / Wärmebehandlungen	Z_{AVE} in nm +/- 2 nm	Polydispersität	Alter am Messtag in Tagen
mY	54	0,57	133
mY	53		278
mY	88		917
erhitzt	40		133
con15%	52		133
+ 2,8 m% PVP con8,2%	71		139
mY	46		58
mY 1 mol% Fe + 2,8 m%PVP con8,2%	58		50
mY 1 mol% Fe	70		49
mY 1 mol% Fe	58		194
mY 2 mol% Fe	42		7
mY 2 mol% Fe	43		152
+ 2,8 m% PVP con8,2%	64		13
con15%	40		25
mY			
+ 1 m% PVP	58	0,54	60
+ 0,5 m% T80	40		60
+ 1,5 m% T80	39		60
mY 1 mol% Fe			
+ 2 m% PVP	123		55
+ 1 m% PVA	59		55
mY; Messung bei $pH=3$	50		607
mY 2 mol% Cr; Messung bei $pH=3$	45		316
mY 10 mol% Cr; Messung bei $pH=3$	55		78
mY 10 mol% Cr	67		78
mY 5 mol% Cr; Messung bei $pH=3$	60	0,38	168

Tabelle A2: Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen der „best fit“-Dubletts für Fe-haltige Xerogele nach Temperung bei 500 °C, 800 °C und 1200 °C bei einer Messtemperatur von 295 K und 78 K

Temperatur in °C	Messtemperatur in K	Isomerieverschiebung in mm/s	Quadrupolaufspaltung in mm/s	Oxidationszustand	Koordinationszahl
500	295	0,307	1,190	3+	6 oder 4 6 6
		0,318	0,785	3+	
	78	0,401	1,372	3+	
		0,436	0,894	3+	
800	295	0,309	1,026	3+	6 6
		0,330	1,530	3+	
	78	0,426	1,922	3+	
		0,444	1,106	3+	
1200	295	0,038	0,117	2+ oder 0	6 oder low spin 4 5 6 oder 4 6 6
		0,258	0,607	3+	
	78	0,266	1,760	3+	
		0,323	0,531	3+	
		0,471	1,875	3+	
		0,541	0,781	3+	

Tabelle A3: Gemessene Kontaktwinkel in ° zwischen den Substraten und den Testflüssigkeiten; die Standardabweichung beträgt $\pm 3^\circ$

Substrat	H ₂ O	BA	DIM	Gly	BrNaph
PTFE	110	60	68	102	71
Inc617	85	33	46	72	41
Inc718	85	31	51	72	40
Inc718 getempert bei 350°C	72	31	53	72	39
1.4922	85	34	57	87	42
1.4922 mY 350°C	70	38	51	68	42
1.4922 2x mY 350°C	79	33	52	77	42
1.4922 3x mY 350°C	74	32	41	71	39
1.4922 4x mY 350°C	73	25	41	74	38
1.4922 getempert bei 350°C	80	34	52	61	24
1.4922 4x mY 500°C	94	39	57	86	35
1.4301	87	33	50	79	31
1.4301 d15% 500°C	41	11	34	38	9
1.4301 getempert bei 350°C	80	31	51	75	29

Tabelle A4: Massezunahme durch einfache Beschichtung auf 1.4301-Substraten

Soltyp und Gehalt an Zusätzen	Rotationsgeschwindigkeit in U/min und Tempertemperatur in °C	Massezunahme in mg	Zunahme pro Fläche in $\text{mg/mm}^2 \times 10^{-4}$
mY 1%PVA	4000 / 350	0,14	4,69
mY 2%PVA	4000 / 350	0,23	7,71
mY2B	4000 / 350	0,06	2,01
mY2B 1%PVP	4000 / 350	0,18	6,03
mY2B 1,4% T80	4000 / 350	0,22	7,37
mY2B 1,5% T80	2000 / 350	0,43	14,41
mY 1%Fe 0,5%PVP	4000 / 350	0,22	7,37
mY 1%Fe 1%PVP	4000 / 350	0,17	5,70
mY 1%Fe 2%PVP	4000 / 350	0,30	10,05
mY2B 1%Fe 0,5%PVA	4000 / 350	0,17	5,70
mY2B 1%Fe 1%PVA	4000 / 350	0,30	10,05
mY2B 1%Fe 2%PVA	4000 / 350	0,30	10,05
mY2B 2%Fe	4000 / 350	0,11	3,69
mY2B 2%Fe 1,2% PVA	4000 / 350	0,22	7,37
Böhmit-Sol-Korund-Suspensions- Gemisch	4000 / 500	2,30	77,05
Böhmit-Sol-Korund-Suspensions- Gemisch	4000 / 500	1,75	58,63
Böhmit-Sol-Korund-Suspensions- Gemisch	4000 / 500	1,64	54,94

Tabelle A5: Polarisationswiderstände für die zwei, vier und sechsfach beschichteten Inconel-718-Substrate zusammen mit einer unbeschichteten Probe geordnet nach der Zeit in der Messlösung in Stunden in $10^6 \Omega \text{ cm}^2$

Probe / Stunden	0	1	20	24	40	46	72	96	120	140	144	168	180
6S-1		9											
6S-2		9											
4S-3	8		12		44				22	28			35
4S-4	78		220		95				130	50			40
2S-5	135	21	94	63		58	73				42		
2S-6	7	12		35		55	71	75				65	
unbeschichtet	0,5												

Tabelle A6: Masseverlust nach der Belastung durch Ultraschall von verschiedenen Beschichtungen auf unterschiedlichen Substraten; die Schichtsysteme sind wie folgt abgekürzt: mY bzw. mY2B = modifiziertes Yoldas-Sol ohne oder mit 2-Butanol-Zusatz, BSKS = Böhmit-Sol-Korund-Suspension, bei mehreren hintereinander aufgetragenen Schichten ist die Anzahl angegeben, gegebenenfalls sind Solzusätze genannt

Probennummer	Substrat	Schichtsystem	Temperaturbehandlung in °C	Masseverlust in g	angenommener Schichtverlust in m%	US-Dauer in min
1	SC16	mY/BSKS	500	0,00103	0,57	1
2	SC16	mY/BSKS	500	0,00136	0,79	1
3	SC16	mY/BSKS	500	0,00117	0,74	3
4	SC16	mY/BSKS	500	0,00071	0,42	3
5	SC16	beidseitig 4xmY2B	800	0,0005	0,36	30
6	SC16	beidseitig 4xmY2B	800	0,00048	0,38	30
7	SC16	beidseitig 4xmY2B	800	0,00057	0,40	30
8	SC16	mY/BSKS/mY/BSKS/mY	500 + 800	0,00189	0,58	126
9	SC16	mY / BSKS / mY	500 + 800	0,00196	1,07	13
10	SC16	beidseitig 4xmY2B	1100	0,00029	0,05	30
11	SC16	beidseitig 4xmY2B	1100	0,00024	0,05	30
12	SC16	beidseitig 4xmY2B	1100	0,0003	0,06	30
13	Inc718	5x mY2B 1%Fe PVP	500	0,00045	0,28	233
14	1.4301	4x mY2B 1%Fe PVP	500	0,00058	0,55	233
15	1.4301	5x mY2B 1%Fe PVP	800	0,00091	0,49	127,5
16	1.4922	beidseitig 4xmY2B	500	0,00072	0,43	90
17	1.4922	beidseitig 4xmY2B	500	0,00044	0,31	90
18	Inc617	Ethanolisches Böhmitsol	1050	0,00318		1
19	Inc617	Ethanolisches Böhmitsol	1050	0,00096		3
20	SC16	2xBSKS	800	0,00077	0,24	8
21	Inc617	2xBSKS	1100	0,00095	0,12	8

Tabelle A7: In fünf Schicht-Substrat-Paare eingebrachte Kraft in N bis zu der für Scratchtests charakteristischen Versagensart L_C 1, L_C 2 und L_C 3

Substrat-Beschichtung	Wärmebehandlung in °C	Spur	L _C 1 in N	L _C 2 in N	L _C 3 in N
SC16- 4xmY2B	1100	1	-	6,1	10,9
		2	-	-	9,3
		3	-	-	12,3
					10,8
SC16- 4xmY2B	800	1	4,3	12,7	66,4
		2	12,0	57,2	83,4
		3	13,7	38,6	87,5
					79,1
Inc718- 4xmY2B	800	1	7,5	9,6	16,4
		2	6,4	12,8	18,4
		3	7,1	13,4	16,9
					17,2
1.4922- 4xmY2B	500	1	-	-	8,3
		2	-	4,6	9,5
		3	-	6,9	10,4
					9,4
1.4301- ethanolisches Böhmitsol	500	1	7,0	-	30,0
		2	4,5	-	23,8
		3	3,8	-	24,7
					26,2

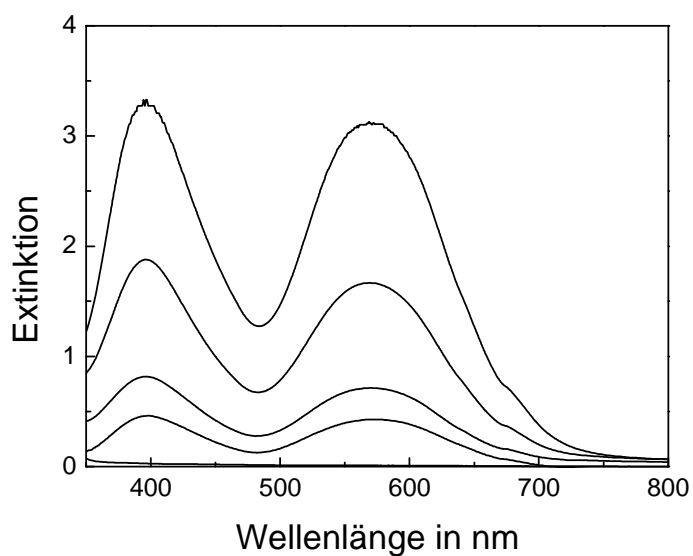


Abbildung A1: UV-vis-Spektren von Solen mit verschiedenen Cr-Gehalten (Steigerung von 0 mol%, 1 mol%, 2 mol%, 5 mol% und 10 mol% Cr mit sich erhöhender Extinktion).

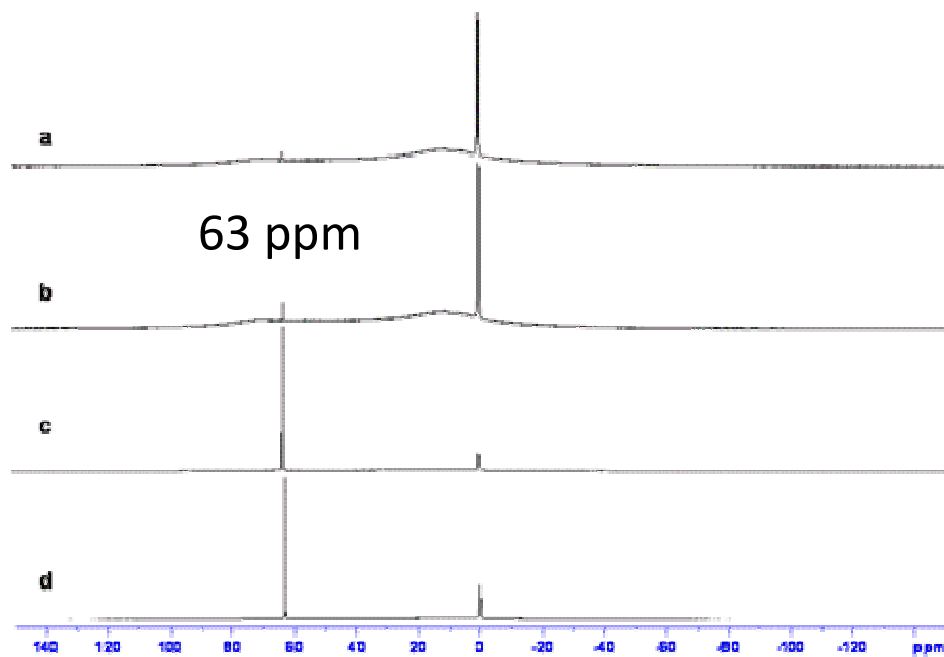


Abbildung A2: ^{27}Al -NMR-Spektren für 4 Alumosole, Übersicht (a) mY; (b) mY + 1 m% PVA; (c) mY2B; (d) mY2B + 1 mol% Fe. Sole (c) und (d) haben ein späteres Synthesdatum als (a) und (b)

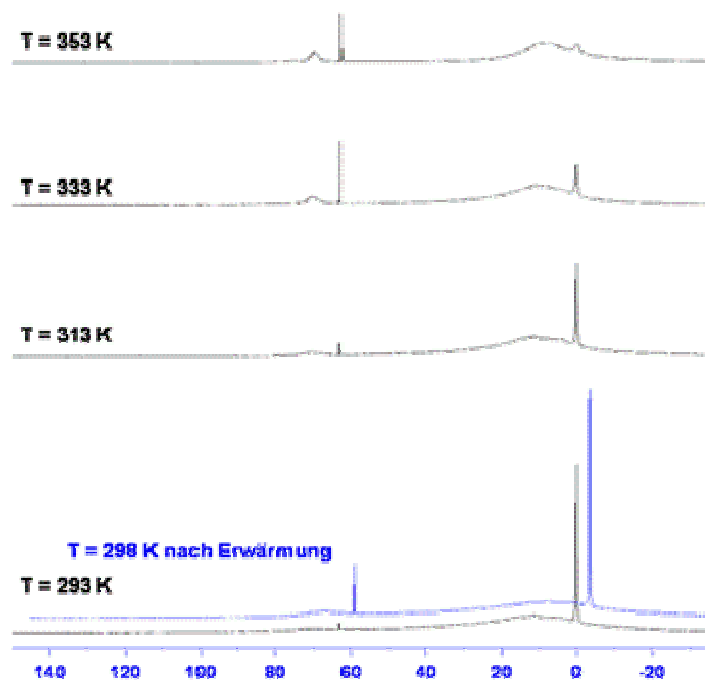


Abbildung A3: Temperaturabhängigkeit der ^{27}Al -NMR-Spektren des reinen mY-Sols

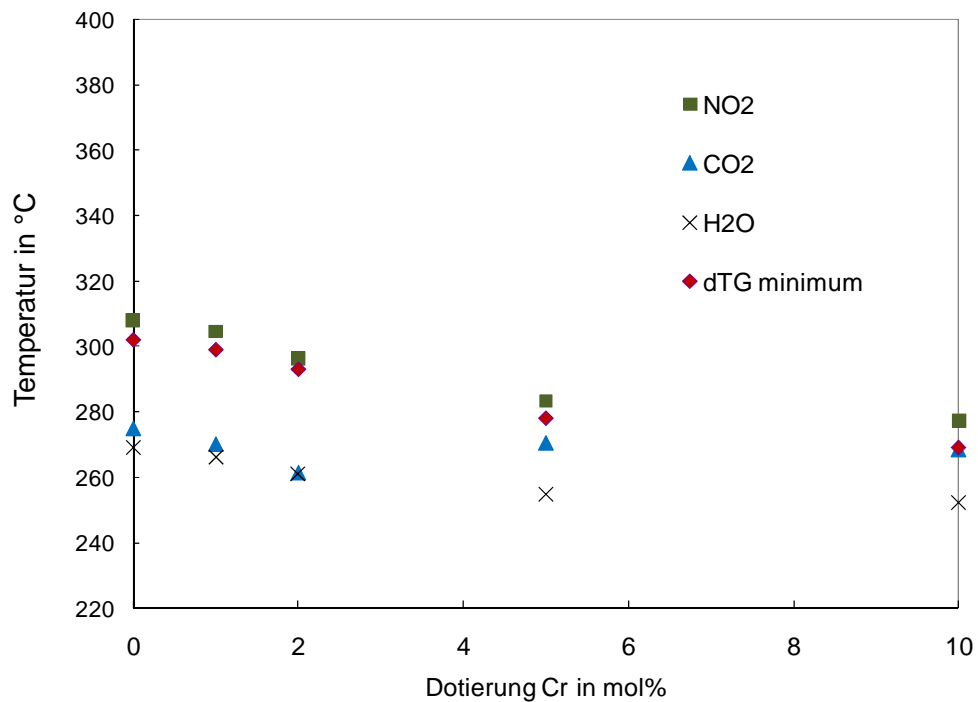


Abbildung A4: Ausbrandmaxima von NO_2 , CO_2 , H_2O und resultierendes DTG-Minimum von mY-Xerogelen mit steigendem Chromgehalt

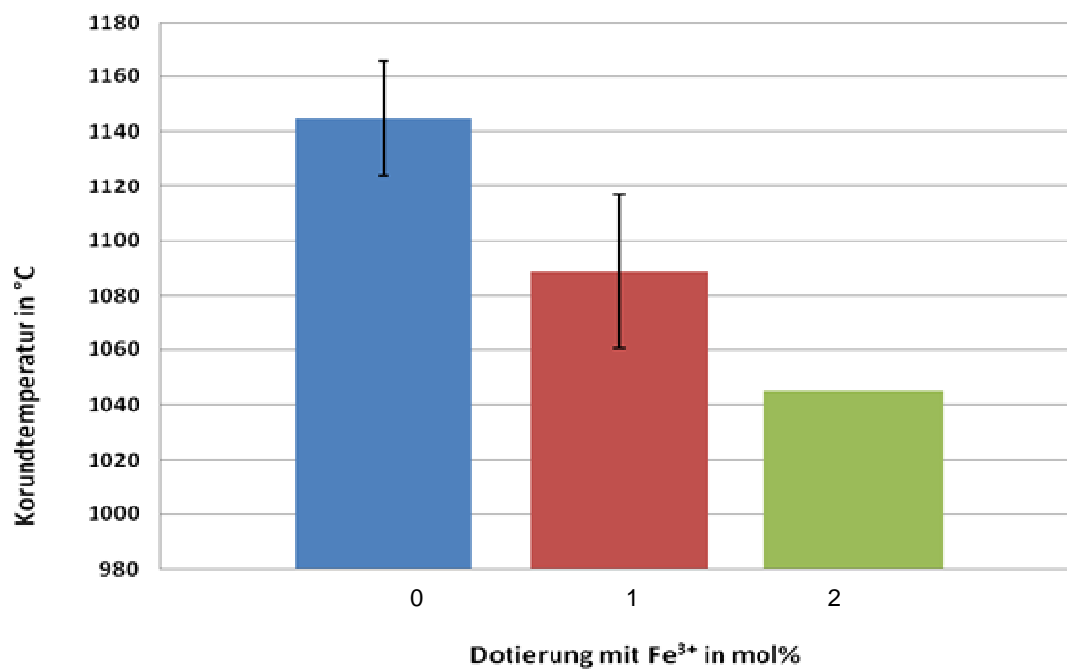


Abbildung A5: Korundbildungstemperaturen von mY-Xerogelen mit verschiedenen Fe^{3+} -Gehalten.

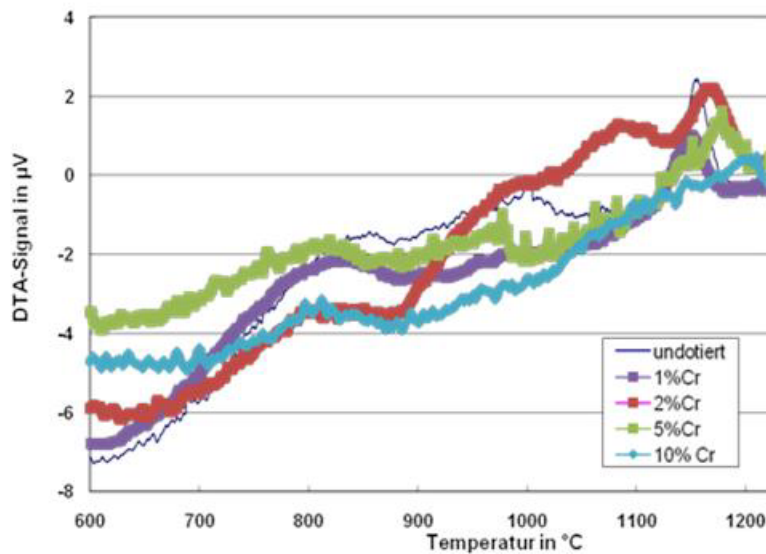


Abbildung A6: DTA-Kurven von mY-Solen mit unterschiedlichen Cr-Dotierungen im Temperaturbereich des Korundpeaks

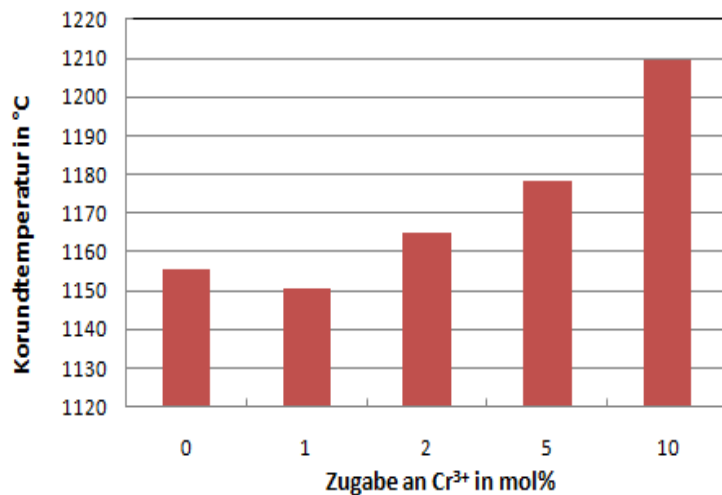


Abbildung A7: Absoluttemperatur des Korundpeaks aus den DTA-Kurven von mY-Solen mit unterschiedlichen Cr-Dotierungen

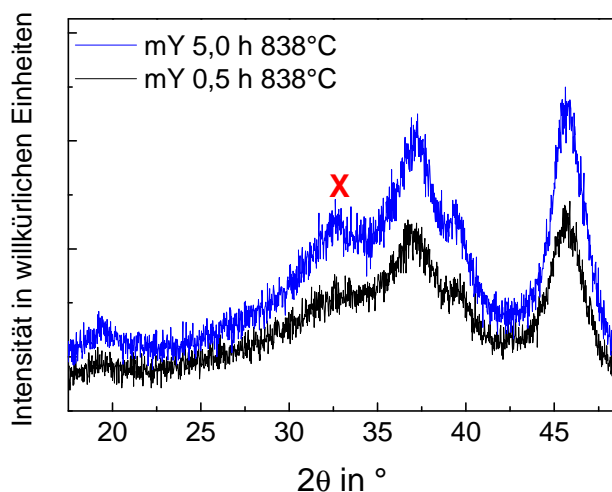


Abbildung A8: Röntgendiffraktogramm zweier bei 838°C für 0,5 h bzw. 5 h getemperten mY-Xerogele

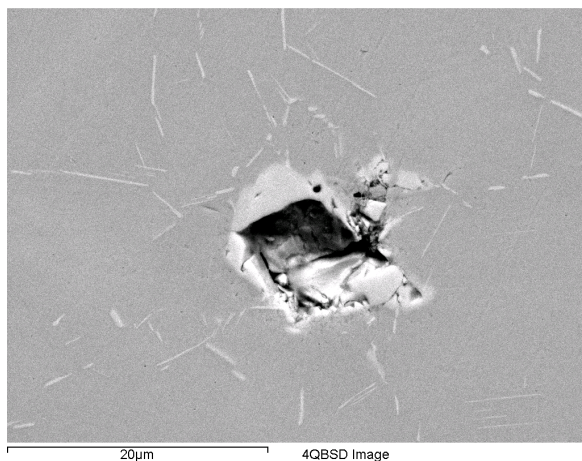


Abbildung A9: Auf der Oberfläche eines Inconel-718-Substrates aus dem Krater wachsendes Nb

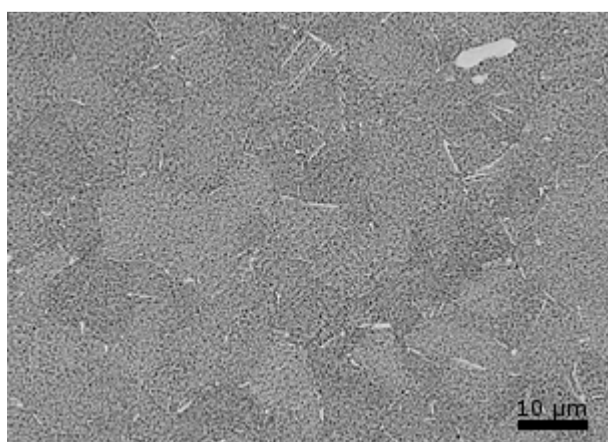


Abbildung A10: Inconel-718-Substrat nach Adler-Ätzung

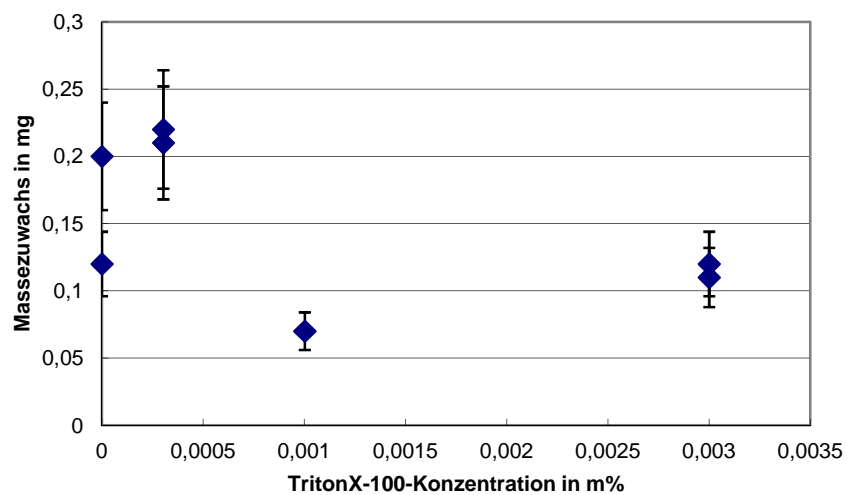


Abbildung A11: Massezuwachs für Beschichtungen mit Solen mit unterschiedlicher Konzentration an TritonX-100

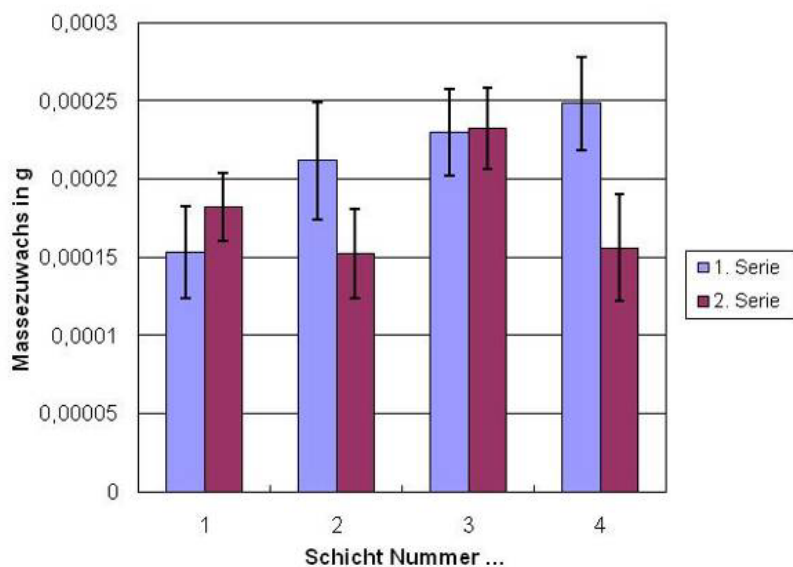


Abbildung A12: Resultierenden Mittelwerte des Massezuwachses pro Beschichtungsschritt mit mY-Sol auf Inconel-718-Substraten

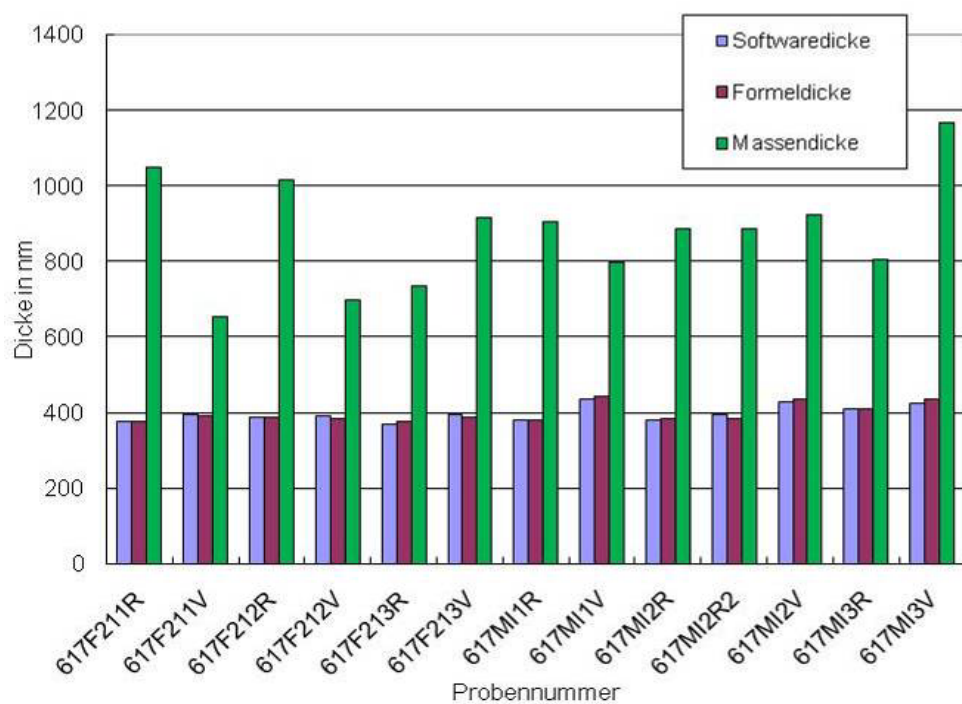


Abbildung A13: Aus UV-vis-Spektroskopie und Wägung erhaltene Schichtdicken für vier mY-Schichten auf Inconel-617-Substraten

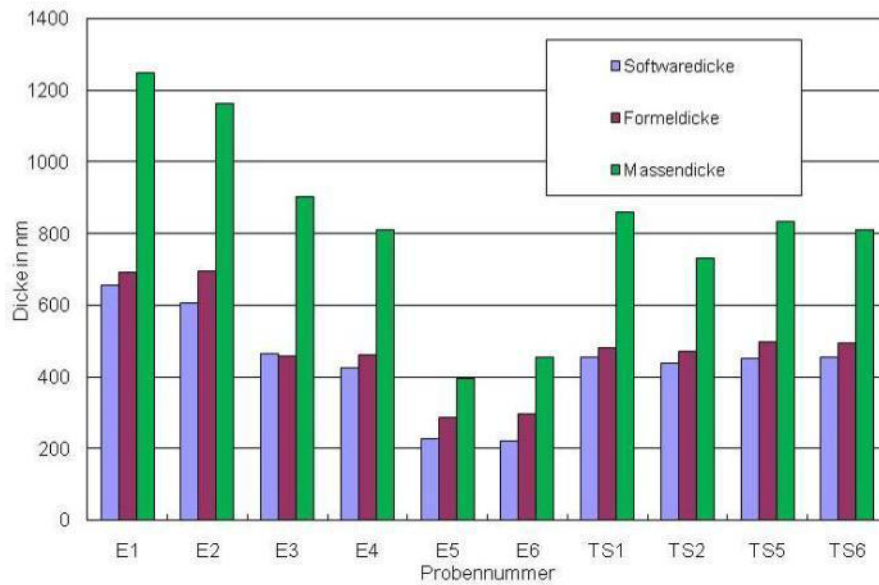


Abbildung A14: Aus UV-vis-Spektroskopie und Wägung erhaltene Schichtdicken für zwei (E5, E6), vier (E3, E4, TS) und sechs (E1, E2) mY-Schichten auf Inconel-718-Substraten

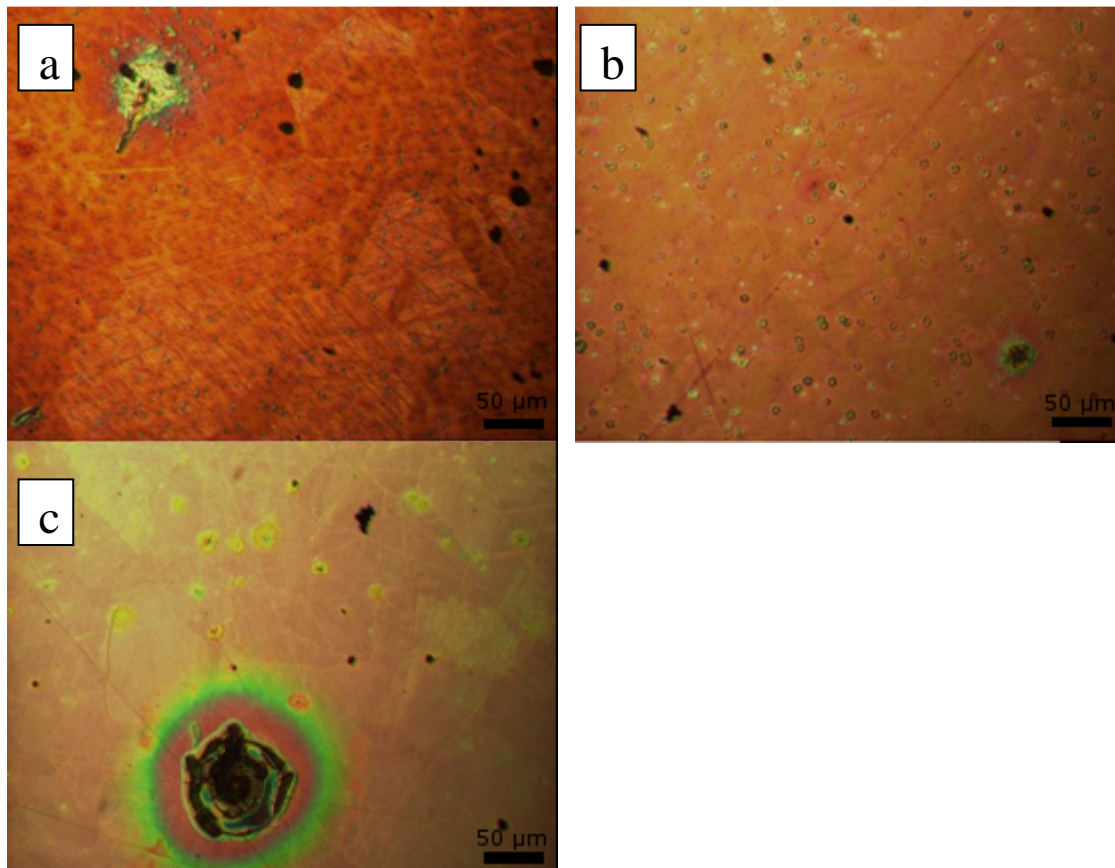


Abbildung A15: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Inconel-718-Substraten beschichtet mit zwei (a), vier (b), und sechs (c) mY2B-Schichten nach der Temperung für 0,5 h bei 800 °C

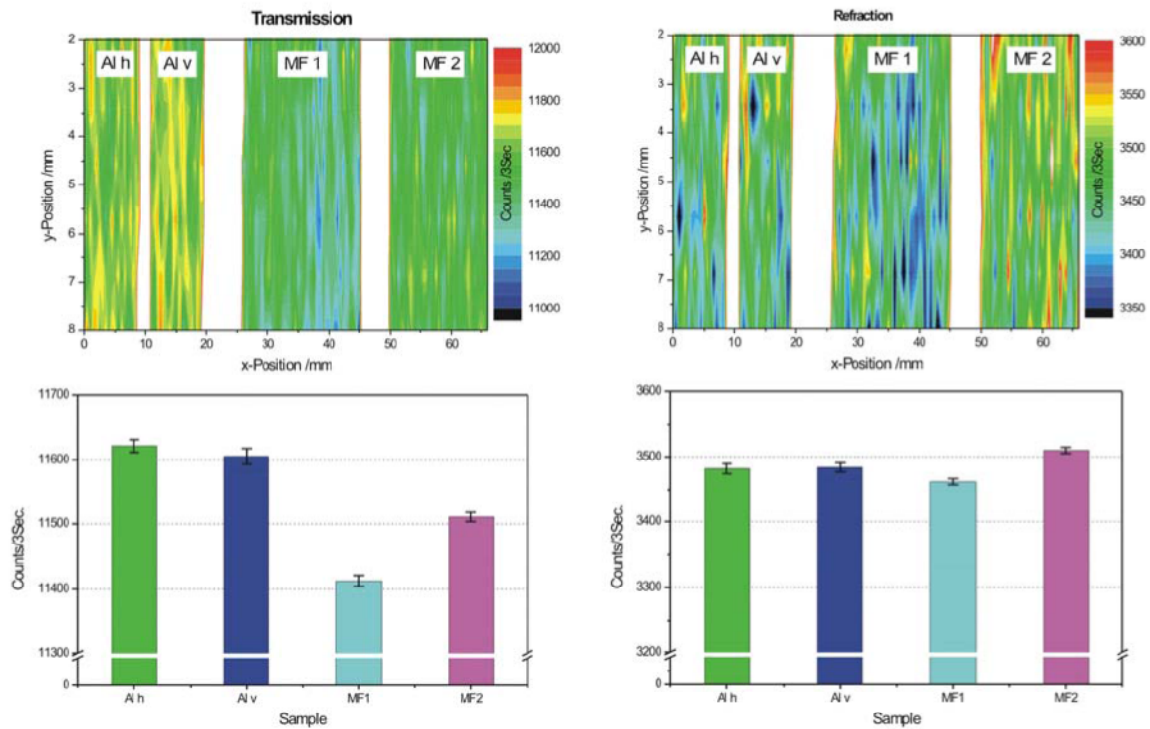


Abbildung A16 oben: 2D-Falschfarbendarstellung der Transmissions- (links) und Refraktionsmessung (rechts) von Referenzproben (Al h und Al v) sowie beschichteten Al-Folien (MF1 und MF2). Unten: Mittelwerte der jeweiligen Probenbereiche aus den 2D-Messungen

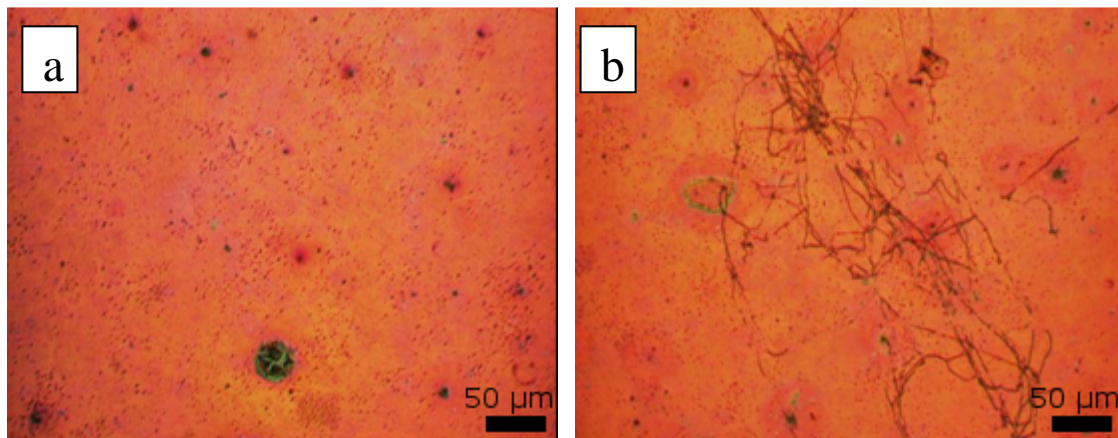


Abbildung A17: Lichtmikroskopische Aufnahme eines vierfach mit mY-Sol beschichteten 1.4301-Substrats vor (a) und nach (b) der EIS-Untersuchung

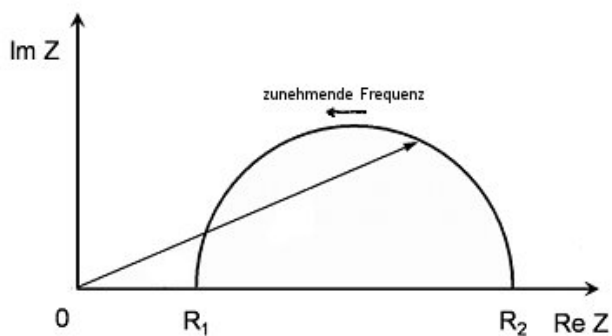


Abbildung A18: Idealisierter Nyquist-Plot für eine Randles-Schaltung

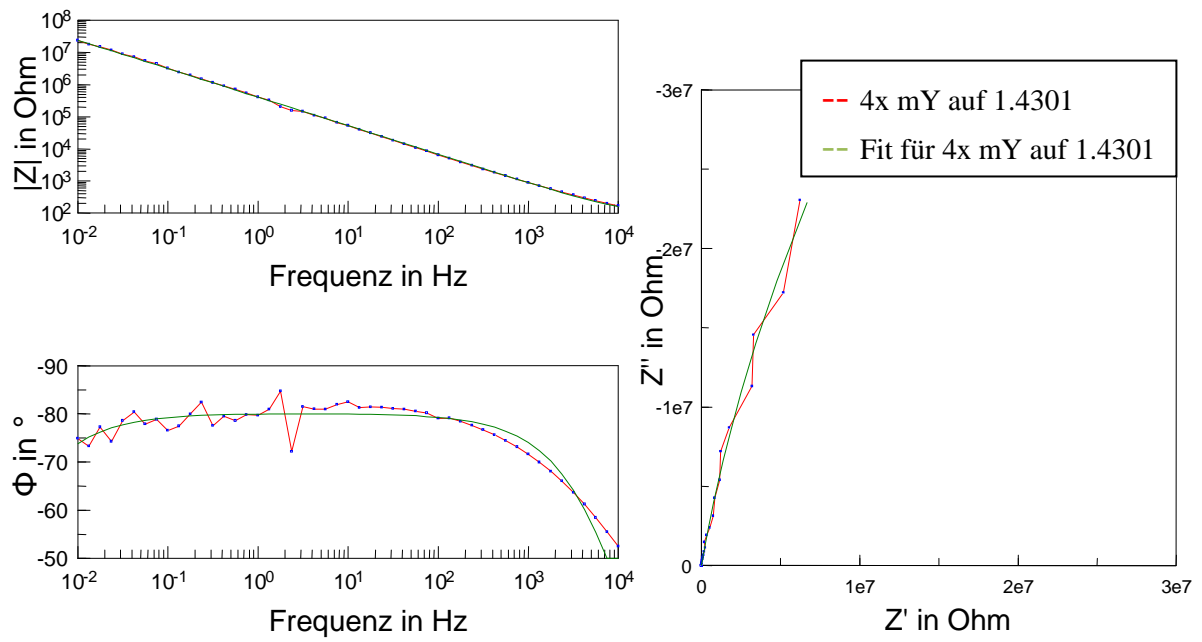


Abbildung A19: Impedanzspektren im Bode-Plot und Nyquist-Plot für ein vierfach mit mY-Sol beschichtetes 1.4301-Substrat nach der Auslagerung bei 600 °C.

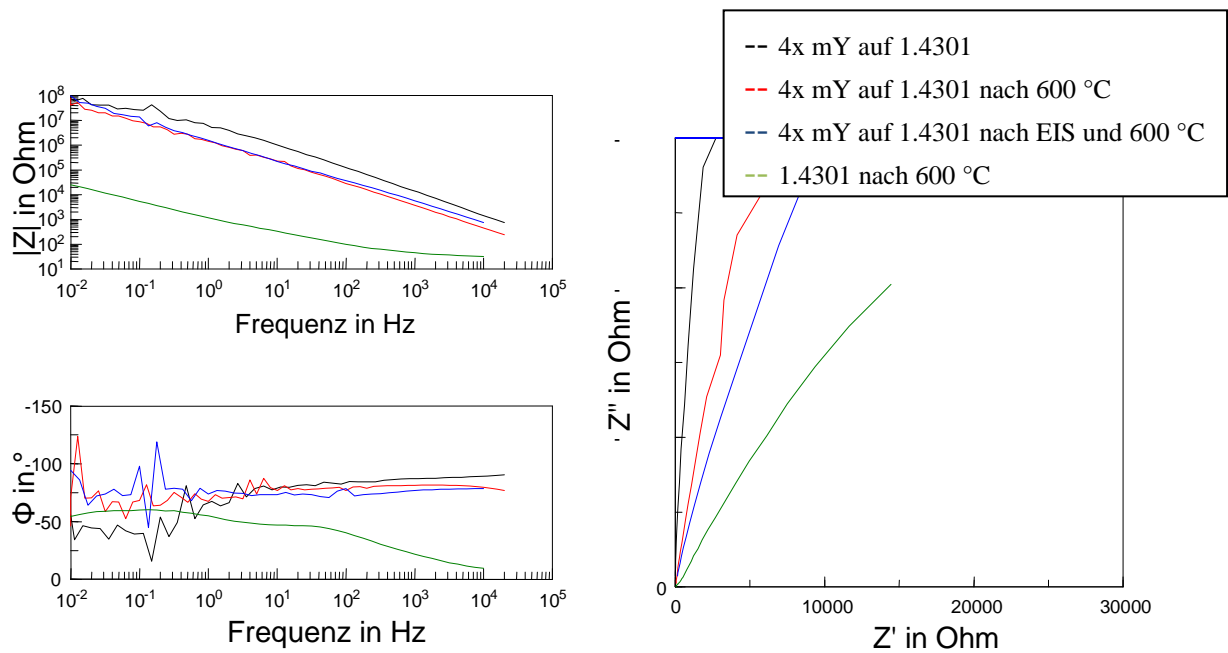


Abbildung A20: Impedanzspektren im Bode-Plot und Nyquist-Plot für zwei vierfach mit mY-Sol beschichtete und ein poliertes 1.4301-Substrat.

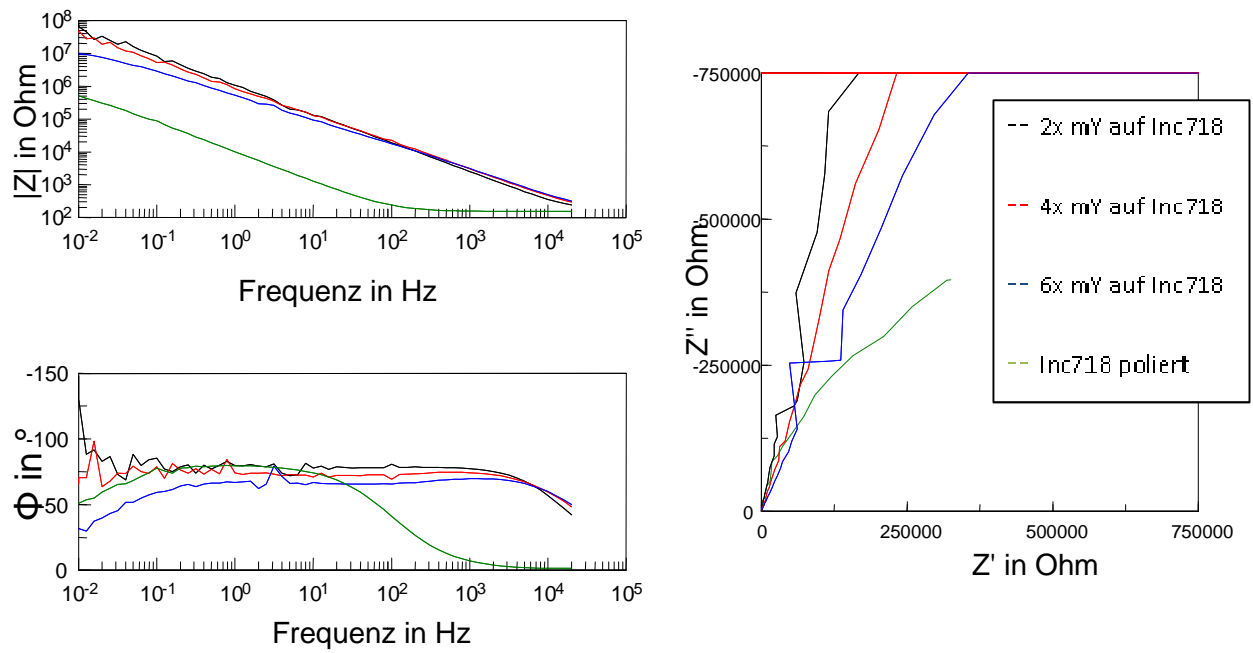


Abbildung A21: Impedanzspektren im Bode-Plot und Nyquist-Plot für zwei-, vier- und sechsfach mit mY-Sol beschichtete Inconel-718-Substrate und einem polierten Inconel-718-Substrat

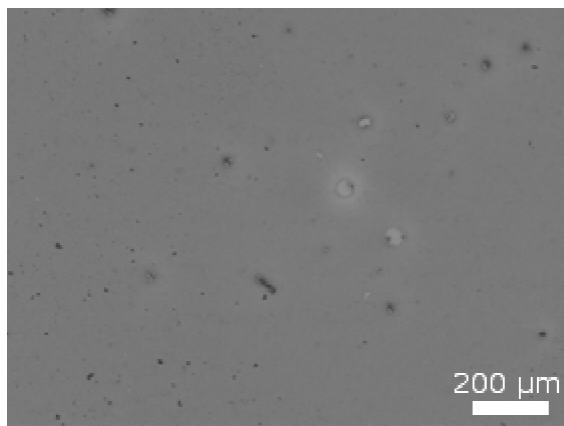


Abbildung A22: ESEM-Aufnahme der Probe von Abbildung 67 links, Probennummer 16 in Tabelle A6

Härte in GPa

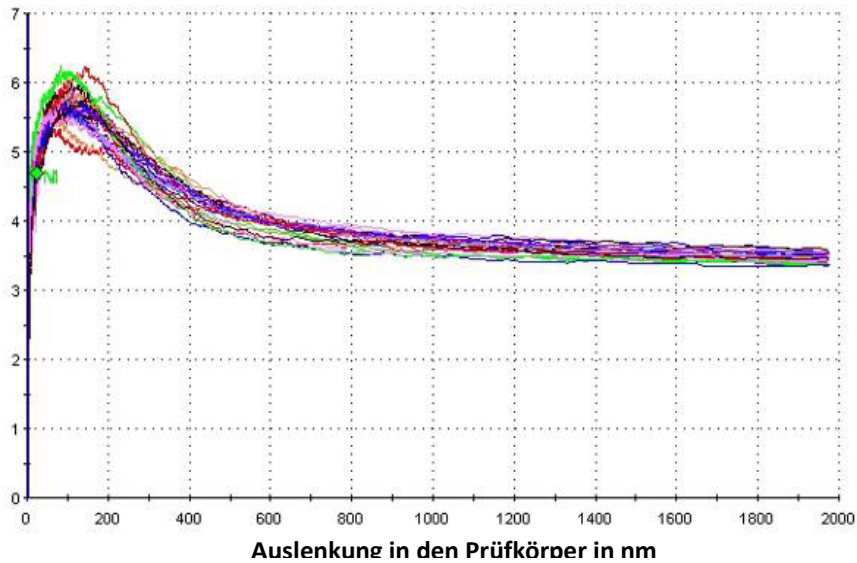


Abbildung A23: Aus den Indentationen in vierfach mit mY-Sol beschichtetem 1.4922-Substrats gewonnene Härteverläufe in Abhängigkeit der Eindringtiefe

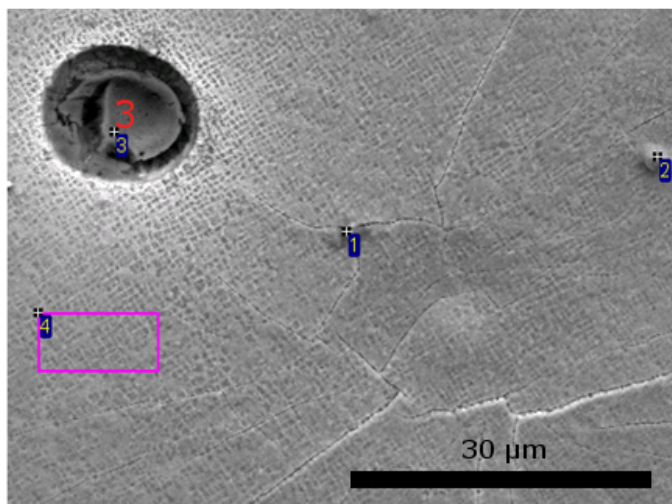


Abbildung A24: Oberfläche von Probe MD3; im EDX-Spektrum (15 kV) von Stelle 3 ist nur Al und O nachweisbar (siehe auch: 4.4.3 Abbildung 51), während die EDX-Spektren der anderen Stellen auch Elemente aus der Legierung anzeigen

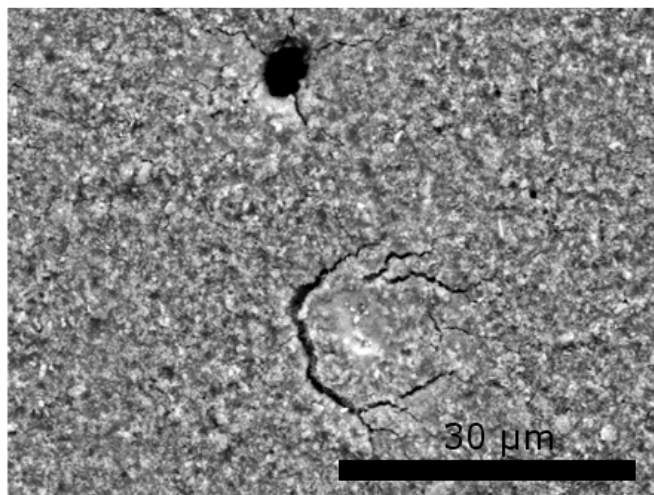


Abbildung A25: Oberflächenbereich von Probe RS9 mit Loch und Rissen

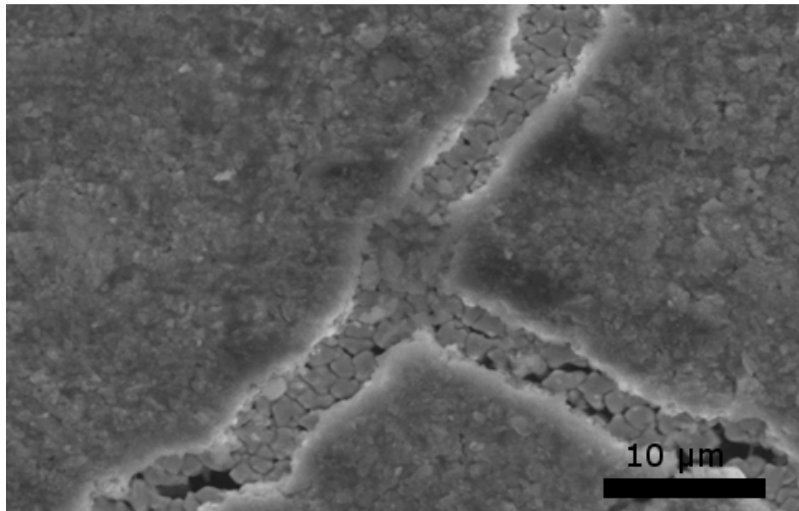


Abbildung A26: Riss von RS9 (vergrößerte Darstellung aus Abbildung 71)

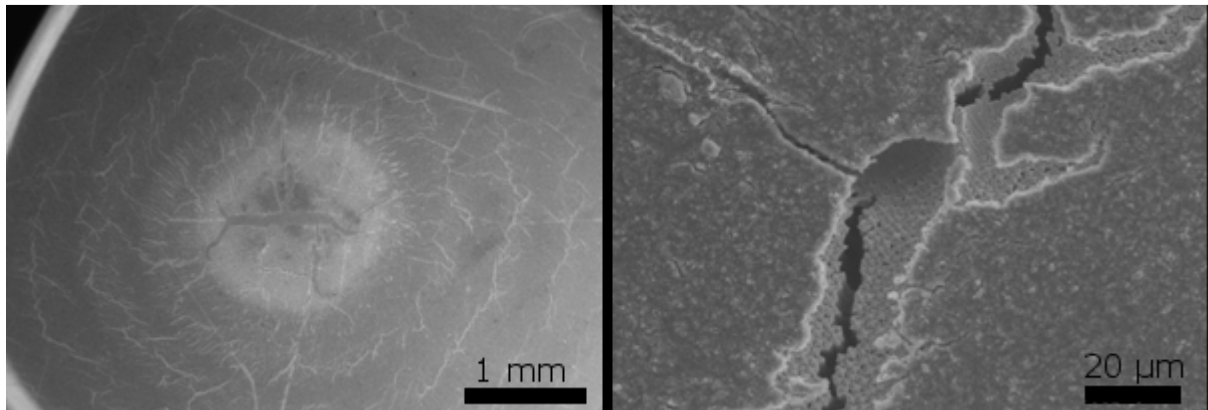


Abbildung A27: Mitte der Probe RS12-Überblick (links) und Detailansicht eines Risses (rechts)

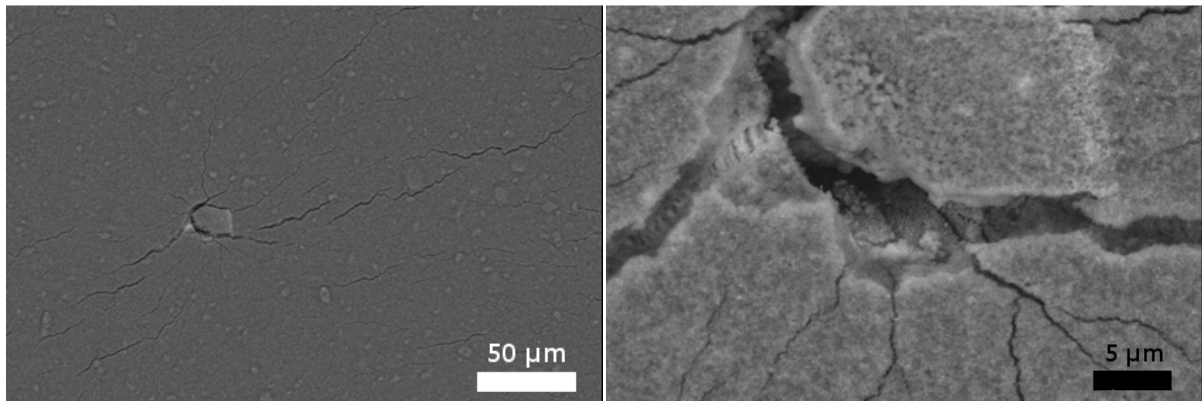


Abbildung A28: Am ersten Auftreffpunkt des Lasers entsteht ein sternförmiger Riss, der sich bei mehrmaliger Belastung aufweitet (5x500 W bei Probe RS IV)

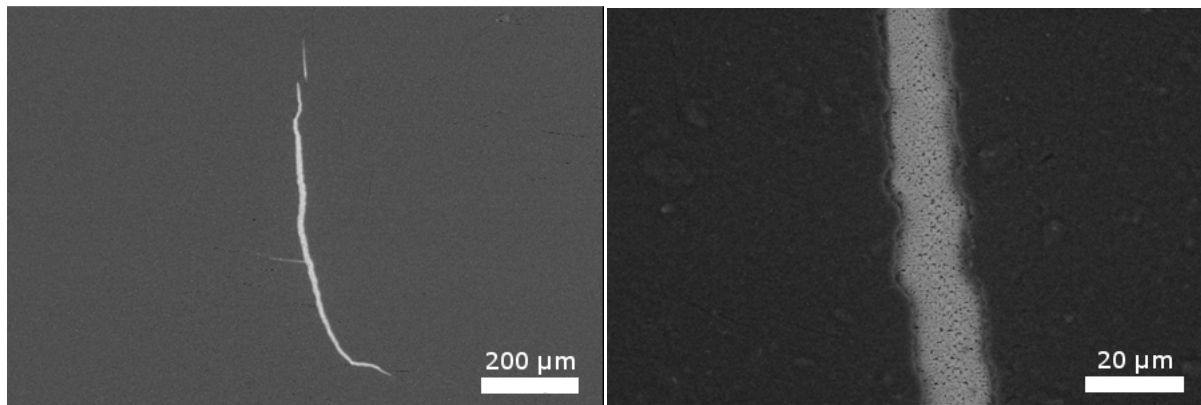


Abbildung 29: Sicht auf den äußeren Bereich der Laserstrahl-Spirale nach Belastung bei 5x500 W

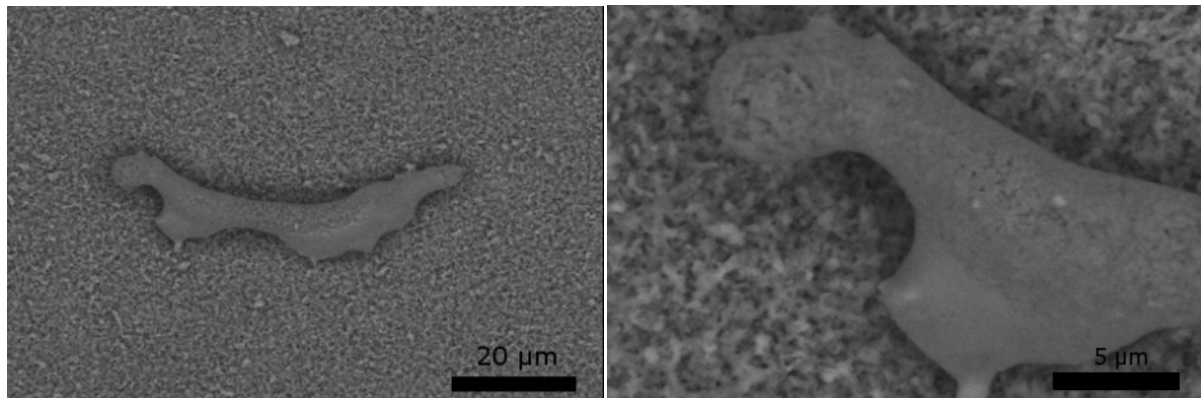


Abbildung A30: Elektronenmikroskopische Aufnahme der nach der Abtragung durch den Thermoschock zurück bleibenden erstarrten Aufschmelzungen.

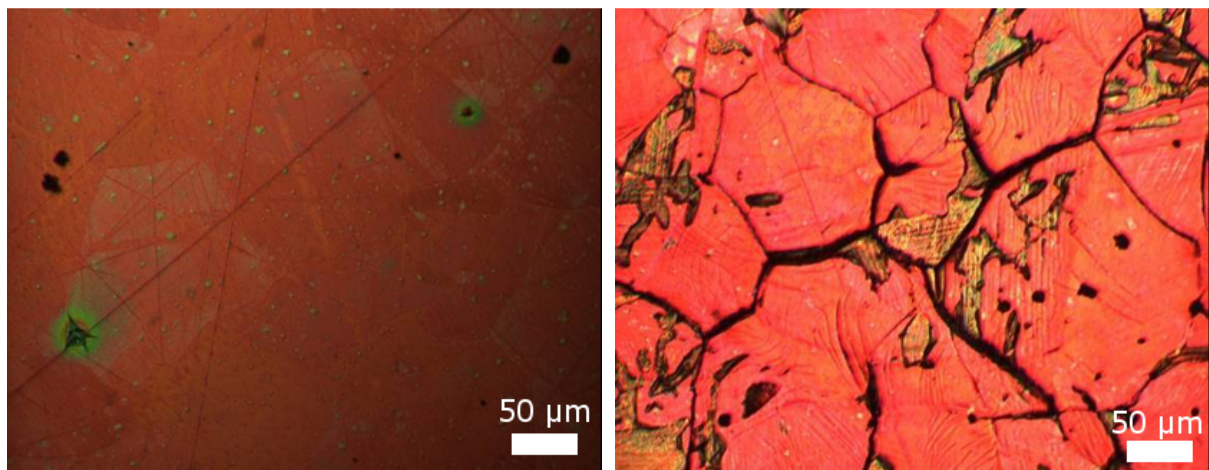


Abbildung A31: Lichtmikroskopische Aufnahme eines vierfach mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats vor (links) und nach dem dreimaligen Thermoschock mit 650 W Laserleistung

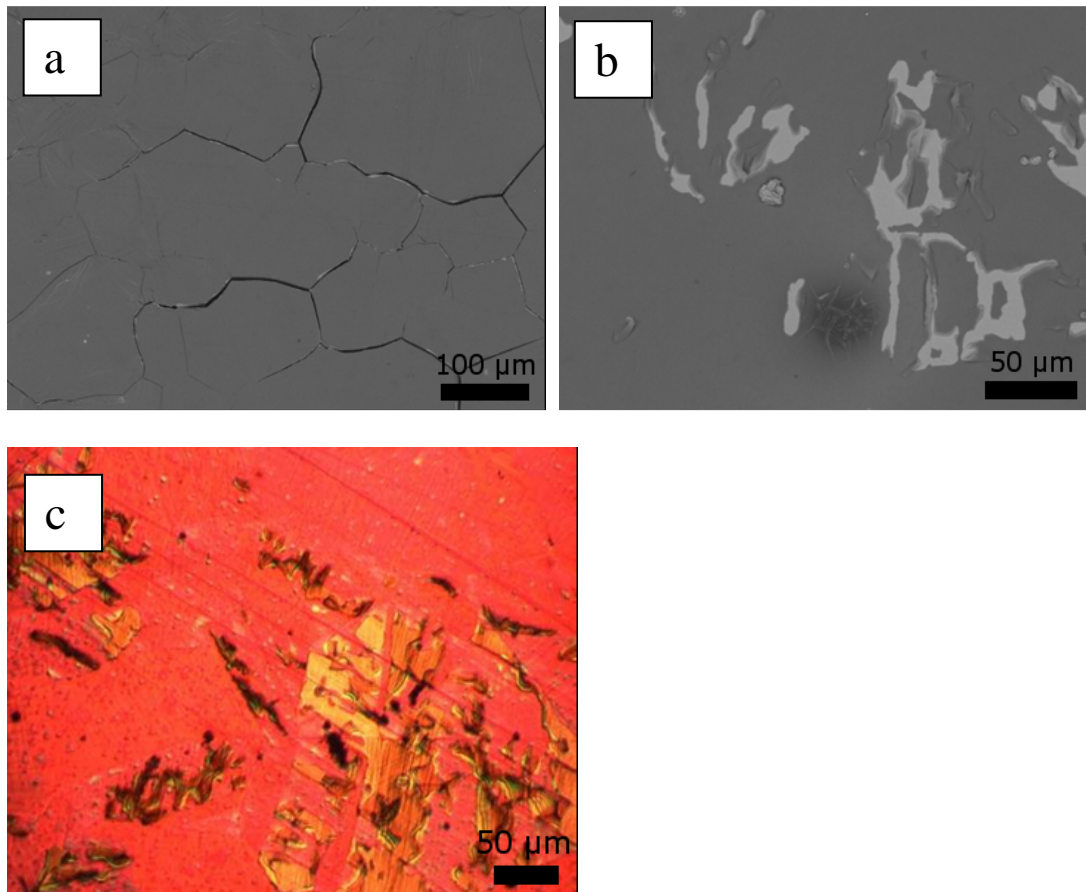


Abbildung A32: Aufnahmen eines vierfach mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats nach dem 38-maligen Thermoschock mit 550 W Laserleistung; a: in der Mitte gerissenes Substrat, b und c: Abplatzen der Schicht außerhalb der Spiralmitte

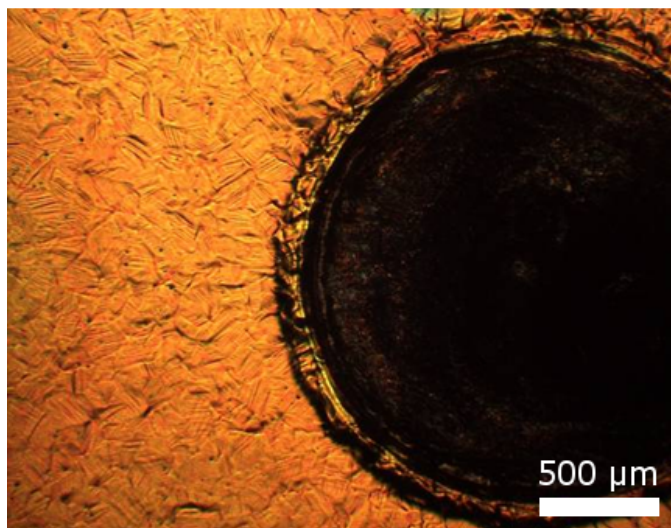


Abbildung A33: Lichtmikroskopische Aufnahme von Probe TS10 nach Thermoschockzyklisierung mit einer Laserleistung von bis zu 700 W

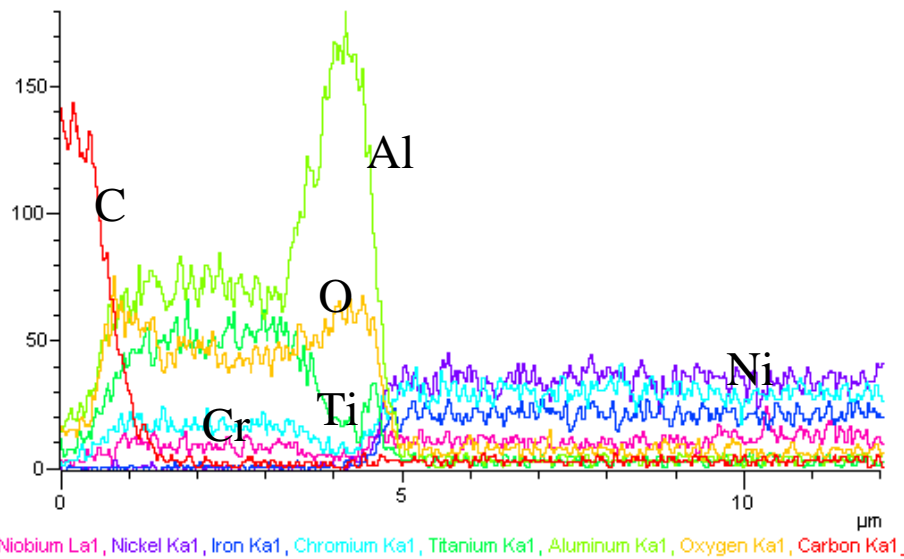


Abbildung A34: Elementanalyse des Querschliffs von Probe TS10 an der Stelle von Abbildung 81

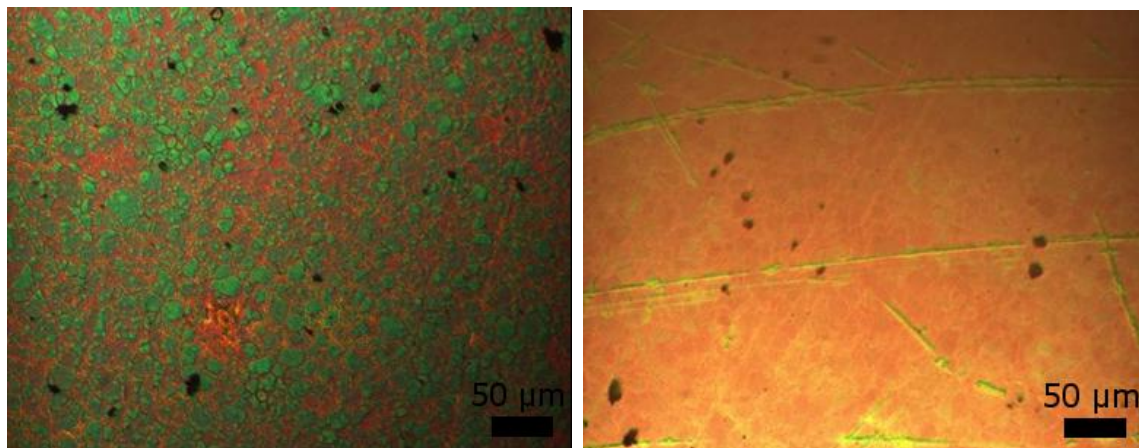


Abbildung A35: Lichtmikroskopische Aufnahme eines unbeschichteten (links) und eines vierfach mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats (rechts) nach der Wärmebehandlung für 0,5 h bei 800 °C.

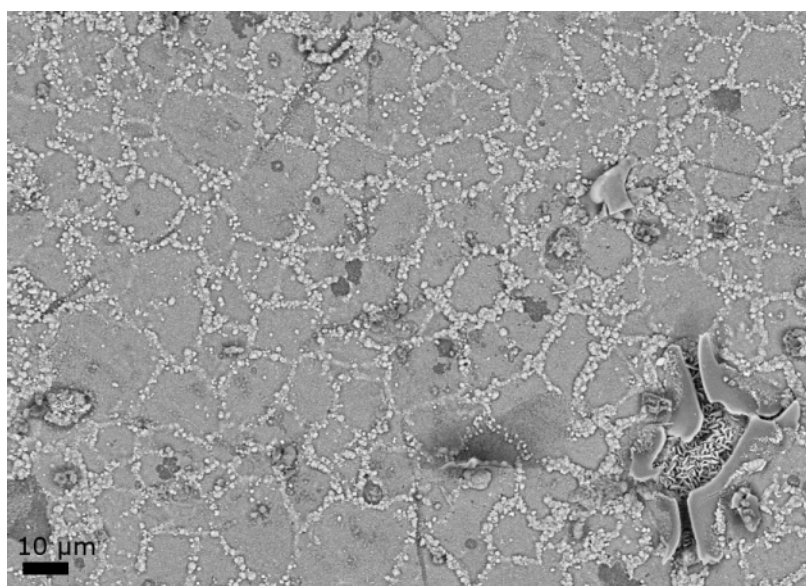


Abbildung A36: REM-Aufnahme der von durchwachsenden Oxiden aufgebrochenen Oberfläche eines vierfach mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats nach der Auslagerung bei 808°C für 800 h in H_2O/CO_2 -Atmosphäre

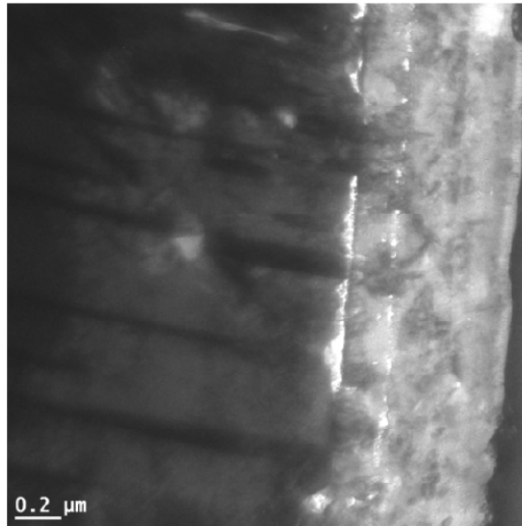


Abbildung A37: TEM-Aufnahme eines vierfach mit mY-Sol beschichteten Inconel-718-Substrats nach der Auslagerung bei 808 °C für 800 h in H₂O/CO₂- Atmosphäre

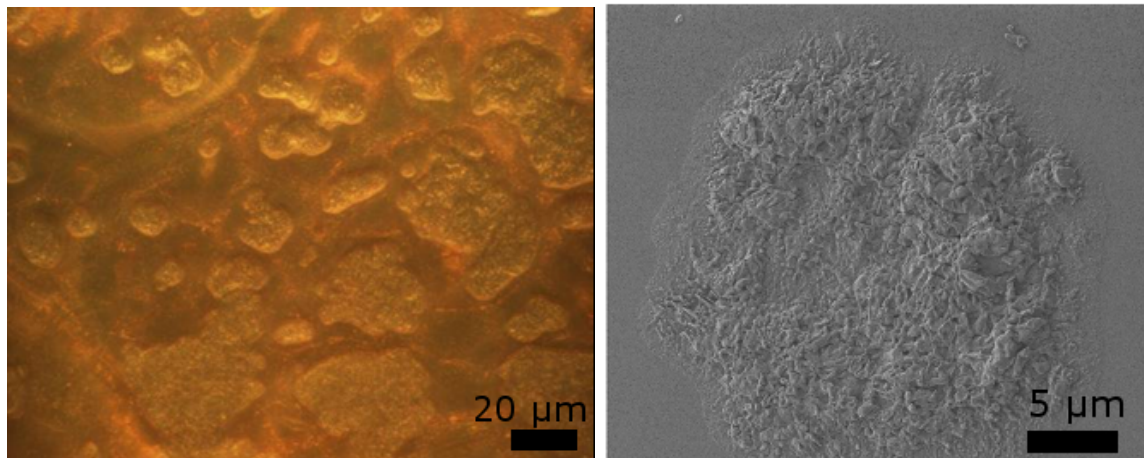


Abbildung A38: Lichtmikroskopische (links) bzw. REM-Aufnahme (rechts) der sich bei 800 °C auf vierfach mit mY + 1 mol% Fe + PVP-Sol beschichteten 1.4301-Substraten bildenden schwammartigen Strukturen.

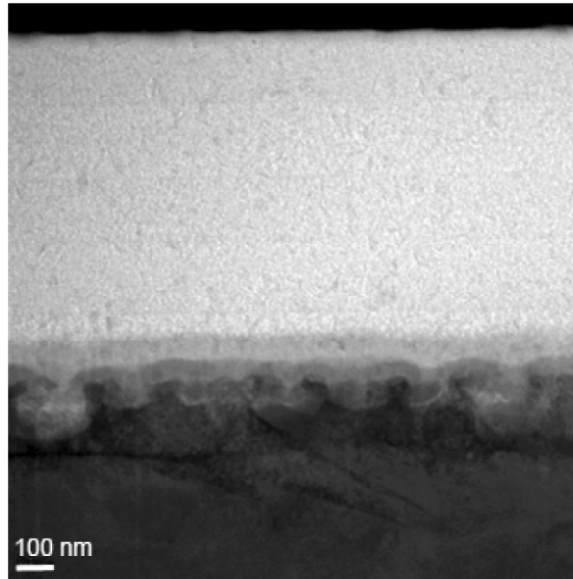


Abbildung A39: TEM-Aufnahme an einer Stelle mit intakter Oberfläche eines vierfach mit $mY + 1$ mol% Fe+ PVP -Sol beschichteten 1.4301-Substrats nach der Auslagerung für 0,5 h bei 800 °C

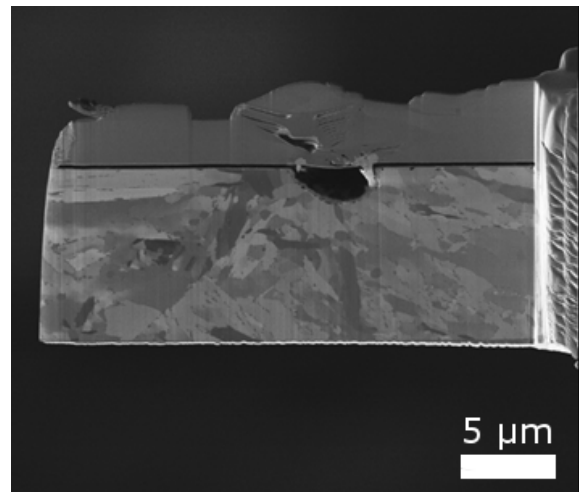
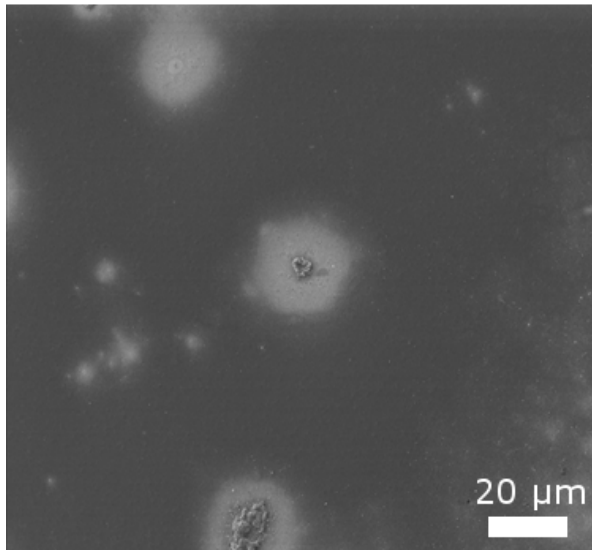


Abbildung A40: Links: Stelle an der per FIB-Schnitt die rechts dargestellte TEM-Lamelle aus einem vierfach mit $mY2B$ -Sol beschichteten 1.4922-Substrat nach der Auslagerung für 150 h bei 500 °C und 100 h bei 600 °C herauspräpariert wurde

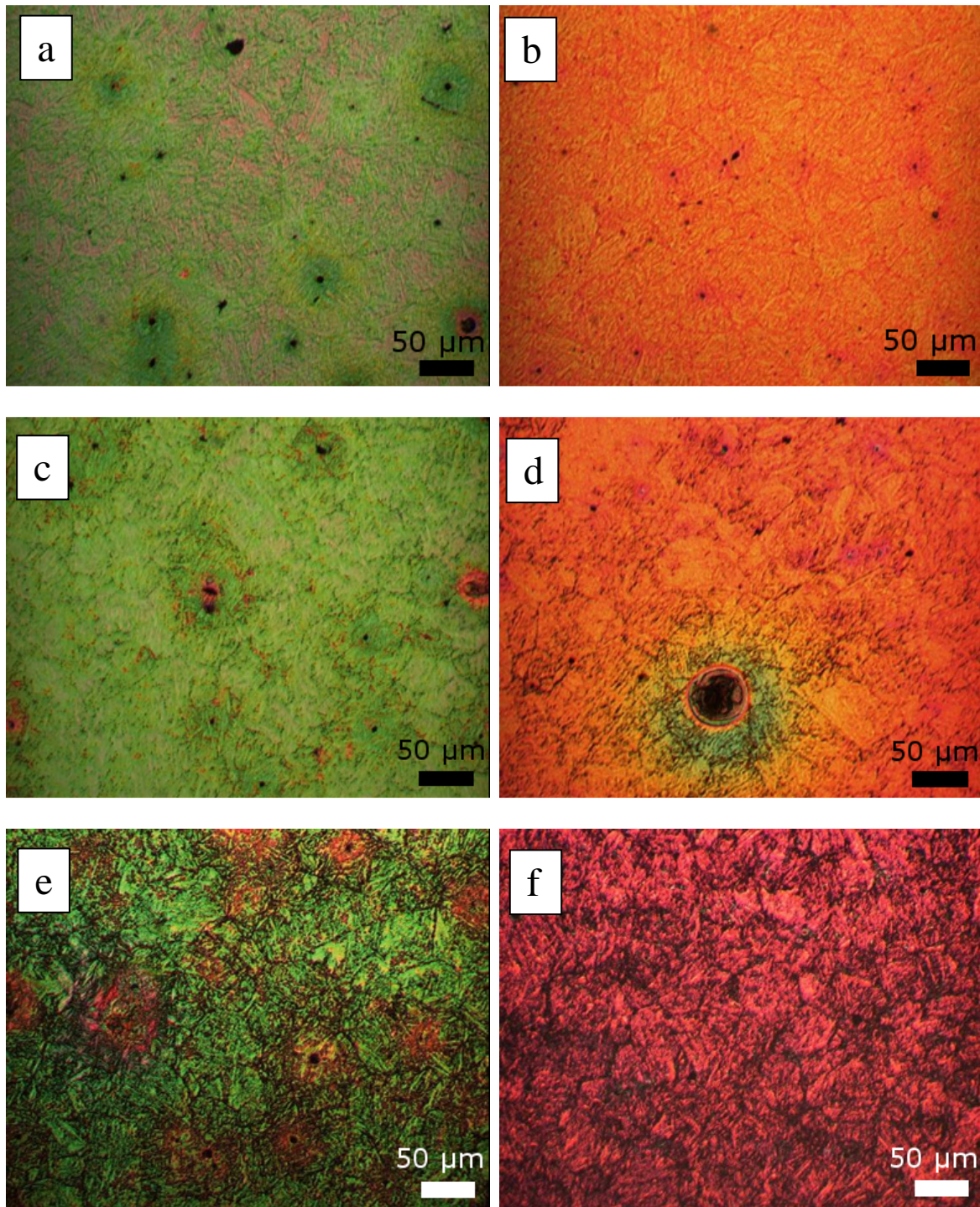


Abbildung A41: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche eines vierfach mit mY2B-Sol beschichteten und für 120 h bei 500 °C und 100 h bei 600 °C ausgelagerten (a,c,d) bzw. eines mit mY2B + 5 mol% Cr-Sol beschichteten 1.4922-Substrats (b,d,f) nach der Wärmebehandlung für 50 h (a und b), 100 h (c und d) und 500 h bei 650 °C (e und f)

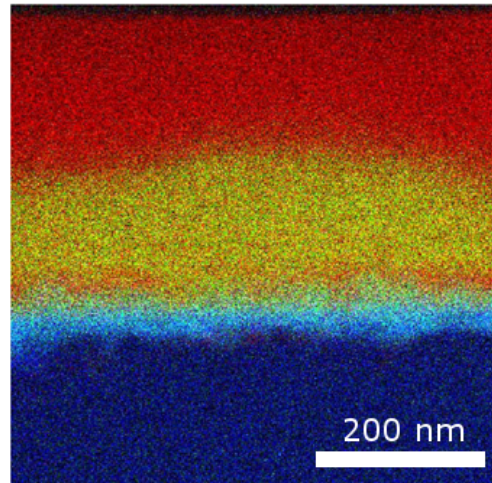


Abbildung A42: EDX- Verteilungsbild des TEM-Schnitts aus Abbildung 141, rot:Al, grün:Mn, blau:Cr

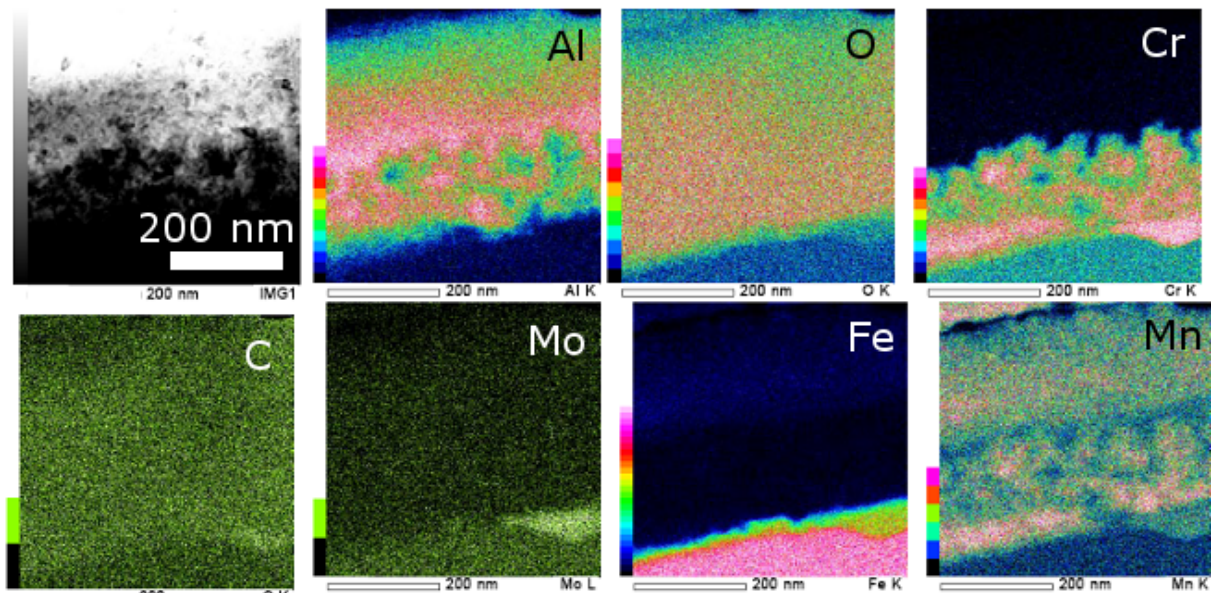


Abbildung A43: Elementverteilungsbild eines vierfach mit mY2B beschichteten 1.4922-Substrats nach der Auslagerung für 1000 h bei 600 °C in $H_2O-CO_2-O_2$

Danksagung

Wie bei Dissertationen üblich gibt es viele Personen für deren Unterstützung, und sei es nur durch motivierende Aussagen, gedankt werden muss. Um niemanden ungerechtfertigt zu vergessen, geht der Dank an alle die sich davon angesprochen fühlen (Familie, Freunde, neue und ehem. Kollegen, usw.). You know who you are.

Hervorheben möchte ich die tolle Betreuung von Frau Dr. Nofz ohne deren Einsatz diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Michael Feigl
Anschrift: Barbarossastr. 28 10779 Berlin
Geburtsdatum: 28.09.1980
Geburtsort: Nürnberg
Familienstand: ledig

Akademische Ausbildung:

10/2001 bis 09/2006 Universität Erlangen-Nürnberg

Dipl. Ing. Werkstoffwissenschaften; Schwerpunkt: Werkstoffe in der Medizin

Thema der Diplomarbeit: Herstellung von makroporösen TCP-Scaffolds mittels

Schlickerinfiltration von Cellulosefasergewirken

Seit 15.05.2007 Promotion an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –
prüfung

Berufliche Praxis:

09/2000 bis 07/2001 Zivildienst beim FED der Caritas Lauf

10 -12/2005 Industriepraktikum in der QS bei der EuWe Gmbh in Lauf

Schulische Ausbildung:

09/1991 bis 06/2000 allgemeine Hochschulreife: Christoph-Jakob-Treu Gymnasium in Lauf